

## 明 細 書

### 導電性薄膜および薄膜トランジスタ

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ナノチューブ又は有機半導体化合物を配向させて形成する導電性薄膜及びそれを半導体層として用いる薄膜トランジスタに関する。

#### 背景技術

- [0002] フラットパネルディスプレイ等で使用される薄膜トランジスタ(TFT)は、その薄膜トランジスタを構成する半導体層の一方の面にソース電極及びドレイン電極が、その他方の面のチャネルに対して略中央の位置にゲート電極が配設され構成されている。
- [0003] 通常、上述した構成を有する薄膜トランジスタの半導体層は、基板上に成膜された半導体薄膜を薄膜制御プロセスによって精密に制御加工して形成される。ここで、この薄膜制御プロセスによって形成される薄膜トランジスタの半導体層には、半導体デバイスを構成するための優れたキャリア移動度が求められる。そのため、従来の薄膜トランジスタでは、半導体層を形成するための半導体材料として、優れたキャリア移動度を有するシリコンやゲルマニウム等の無機半導体が好適に用いられている。
- [0004] 一方、近年では、PDA等の携帯型情報端末機器の普及に伴って、高精細かつシートライク或いはペーパーライクである安価なディスプレイや、超小型の安価な電子機器等が望まれている。又、これらの要求に応じるために、柔軟性を有する安価な電極及び配線や、柔軟性を有する微小かつ安価な薄膜トランジスタの実現が求められている。そして、これらの柔軟性を有しかつ安価な電極や薄膜トランジスタ等を形成するためには、導体層や半導体層に安価な手段によって柔軟性を付与する必要がある。そのため、上述した無機半導体に代わる、導体層や半導体層等に柔軟性を安価に付与可能な導体材料及び半導体材料が求められている。
- [0005] ところで、近年では、電極又は配線等の導体層を形成するための導体材料や、薄膜トランジスタ又は有機電界発光素子(有機EL)等の半導体デバイスの半導体層を形成するための半導体材料として、チオフェンやペンタセン等の有機半導体化合物からなる有機電子機能材料が注目されている。

- [0006] この有機電子機能材料は、室温若しくは室温に近い温度での堆積が可能であるという特徴を有している。従って、この有機電子機能材料を用いることにより、導体層や半導体層を低温プロセスによって形成することが可能になる。そのため、シリコンやゲルマニウム等の無機半導体を用いる場合と比べて、無機半導体を用いる場合に必要となる高温プロセスのための高額な製造設備を準備する必要が無く、低温プロセスのための比較的安価な製造設備により導体層や半導体層を形成することが可能になる。つまり、導体層や半導体層を安価に形成することが可能になる。
- [0007] 又、この有機電子機能材料は、一般的に、フレキシブル性を有している。従って、この有機電子機能材料を用いることにより、導体層や半導体層にフレキシブル性を付与することが可能になる。そのため、フレキシブル性を有するプラスチック基板や樹脂フィルムの上に有機電子機能材料を用いて導体層や半導体層を形成することにより、フレキシブル性を有する電極や薄膜トランジスタ等を容易に製造することが可能になる。そして、フレキシブル性を有する電極や薄膜トランジスタ等を用いることにより、シートライク或いはペーパーライクなディスプレイや電子機器等を容易に構成することが可能になる。
- [0008] 有機電子機能材料を半導体層に用いる薄膜トランジスタとしては、例えば、有機半導体化合物であるオリゴチオフェンを半導体層に用いる薄膜トランジスタが知られている。この薄膜トランジスタは、有機半導体化合物であるオリゴチオフェンを基板上に蒸着、又は、オリゴチオフェンを有機溶媒に溶解した溶液を基板上に塗布することによりオリゴチオフェンを基板上に堆積させ、これにより形成したオリゴチオフェンの薄膜を半導体層として有している。しかし、この公知の薄膜トランジスタでは、半導体層がオリゴチオフェンを単に蒸着又は堆積することにより形成されており、オリゴチオフェンが配向配列されていないので、チャネルのキャリア移動度はシリコン等を用いる場合と比べて著しく低い。例えば、このオリゴチオフェンを単に蒸着又は堆積させて半導体層を形成した薄膜トランジスタのキャリア移動度は、概ね $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$ である(例えば、特許文献1参照)。
- [0009] このように、有機電子機能材料を用いる導体層又は半導体層は、その導体層又は半導体層のキャリア移動度が無機半導体を用いる場合のキャリア移動度と比べて著

しく低いという課題を有している。具体的には、シリコンのキャリア移動度が、単結晶においては $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、多結晶においては $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、アモルファスにおいては $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるのに対して、上述したオリゴチオフェン等の有機電子機能材料を用いる場合のキャリア移動度は、 $0.001 \sim 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。

- [0010] 有機電子機能材料を用いて形成した導体層又は半導体層のキャリア移動度が無機半導体を用いる場合のキャリア移動度と比べて著しく低いのは、有機電子機能材料を単に蒸着又は堆積して形成した導体層又は半導体層では、その導体層又は半導体層の内部における有機電子機能材料の分子軸が乱雑に配列しており、従って複数の有機電子機能材料間での電荷移動が滑らかに起こらず、これにより電気伝導率が低下するからである。そのため、従来の技術では、電極又は配線等の導体層や、薄膜トランジスタ又は有機電界発光素子等の半導体デバイスにおける半導体層、特に、高精細の画像表示装置や高速のLSI等における半導体層を有機電子機能材料により形成することは困難であった。
- [0011] そこで、従来から、有機電子機能材料を用いた導体層や半導体層のキャリア移動度を改善するための様々な検討が行われている。
- [0012] 例えば、有機電子機能材料としてペンタセン等からなる結晶性の低分子系有機電子機能材料を用い、この低分子系有機電子機能材料を蒸着技術によって配向配列させ、これにより半導体層を形成した薄膜トランジスタが報告されている(例えば、非特許文献1参照)。
- [0013] この低分子系の有機電子機能材料を配向配列して半導体層を形成した薄膜トランジスタでは、有機半導体化合物であるペンタセンが基板上に蒸着され、これにより薄膜トランジスタの半導体層が形成されている。ここで、ペンタセンは、その温度が室温( $27^\circ\text{C}$ )である基板の表面に、蒸着レートが $1 \text{ \AA}/\text{s}$ の割合で蒸着されている。この蒸着により、ペンタセン分子を基板の法線方向に略配列させ、結晶粒界が少ない薄膜相を出現させている。かかる構成により、半導体層のキャリア移動度が約 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という、有機電子機能材料を用いて半導体層を形成した場合としてはキャリア移動度の値が比較的高い値の薄膜トランジスタを得たことが報告されている。

- [0014] 又、他の技術としては、半導体層が、側鎖に液晶性置換基が導入された有機半導体ポリマーによって構成されており、その有機半導体ポリマーの骨格鎖の方向が所定の方向に配列されている薄膜トランジスタが開示されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0015] この側鎖に液晶性置換基が導入された有機半導体ポリマーを用いて半導体層を形成した薄膜トランジスタでは、チオフェンの3位或いは4位にフェニルシクロヘキサン(PCH)系のような液晶性置換基が導入されたポリチオフェン誘導体の液晶相が半導体層として用いられている。そして、液晶相における液晶性置換基の配向によってチオフェンポリマーの主鎖方向を配向させることにより、チャネルのキャリア移動度が $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である薄膜トランジスタを得たことが開示されている。
- [0016] 図19は、上記特許文献2に示す薄膜トランジスタの断面構成を模式的に示す断面図である。
- [0017] 特許文献2によれば、図19に示すように、薄膜トランジスタ100は、ゲート電極103を形成した絶縁性基板101上に、ゲート絶縁膜102を介して有機半導体膜106が形成されている。更に、絶縁性基板101と有機半導体膜106との間には、ソース電極104及びドレイン電極105が有機半導体膜106と直接接続するように形成されている。有機半導体膜106は、PCH系液晶化合物(PCH504)-チオフェンを触媒重合法により重合し、この重合体をクロロホルム溶媒に溶かして液晶相を示させ、これをキャストリング法により膜厚 $1 \mu\text{m}$ でゲート絶縁膜102、ソース電極104及びドレイン電極105の各々の上部に塗布して形成されている。そして、ソース電極104及びドレイン電極105に渡って、配向処理制御を行った有機半導体膜106が形成されている。この有機半導体膜106では、有機半導体膜106を構成する有機半導体ポリマーに導入された液晶性置換基を、ラビング方向に対して平行方向に配向させることができる。この際、有機半導体ポリマーの骨格鎖は、作製される有機半導体膜106の膜厚が薄いため、側鎖である液晶性置換基に対してある一定の方向に配列する。つまり、この薄膜トランジスタ100では、配向処理により液晶性置換基の配列方向を制御することを通して、有機半導体ポリマーの骨格鎖の配列方向を制御する。
- [0018] 一方、近年では、導体層や半導体層を形成するための半導体材料として、ナノ構

造からなるナノチューブ (NT)、特に、カーボン (C) からなる無機化合物であるカーボンナノチューブ (CNT) も注目されている。

[0019] ナノチューブ (NT) やカーボンナノチューブ (CNT) は、導電性が非常に良好でありかつ機械的強度が高く、更に化学的及び熱的にも非常に安定しているため、昨今において多くの研究が行われている。

[0020] カーボンナノチューブは、ナノメートルオーダーである極小の直径とミクロンオーダーの長さとを有しており、アスペクト比が非常に大きく、理想的な1次元システムに限りなく近い。このカーボンナノチューブとしては、分子構造の対象性により直径と螺旋度に応じて、高電気伝導率を有する金属性、又は、直径に反比例する大きさのバンドギャップを有する半導体性の性質を有するものが作成される。通常、カーボンナノチューブは、その合成の際、金属性を有するカーボンナノチューブと半導体性を有するカーボンナノチューブとが例えば約1:2の比率で含まれるカーボンナノチューブ混合物として作成される。ここで、金属性を有するカーボンナノチューブは、高い電気伝導率を有しているので、良好な配線材料としてやその他の微小な形状のデバイスの導電性部材として使用できる可能性がある。又、カーボンナノチューブを薄膜トランジスタの半導体層として利用する場合には、半導体性を有するカーボンナノチューブを使用する必要がある。この場合、半導体性を有するカーボンナノチューブを用いて半導体層を形成した薄膜トランジスタは、チャネルのキャリア移動度が非常に大きく、 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という非常に高いキャリア移動度を得ることが可能である。

[0021] カーボンナノチューブを用いて半導体層を形成した薄膜トランジスタとして、直径約1.4nmのカーボンナノチューブを適度の分散密度で分散配置し、約1.4nmの厚さの半導体層を形成するナノチューブ型の薄膜トランジスタが報告されている (例えば、非特許文献2参照)。

[0022] 図18は、半導体層にカーボンナノチューブを使用した薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[0023] 非特許文献2によれば、図18に示すように、薄膜トランジスタ200では、ゲート電極を兼ねる $p^+$ シリコン基板201の上部に熱酸化シリコンからなる厚さ150nmのゲート絶縁膜202が形成され、そのゲート絶縁層202の上に直径1.4nmの半導体系カーボ

ンナノチューブが適度の分散密度で分散配置されて厚さ1.4nmの半導体層203が形成されている。又、半導体層203の表面にはチタン(Ti)或いはコバルト(Co)金属が蒸着されており、更に、カーボンナノチューブとのコンタクト部206及び207の上部にチタンカーバイト或いはコバルトからなるソース電極204及びドレイン電極205が形成されている。これにより、薄膜トランジスタ200が構成されている。かかる構成により、チャネルのキャリア移動度が十分に大きく、良好な電気特性を有するナノチューブ型の薄膜トランジスタを得ている。

特許文献1:特開2000-029403号公報

特許文献2:特開平09-083040号公報

非特許文献1:C. D. Dimitrakopoulos、他1名、IBM J. RES. & DEV. VOL. 45 NO. 1 JAN. 2001 pp19

非特許文献2:Phaedon Avouris、Chem. phys. 281, pp. 429-445(2002)、Fig. 6 “Carbon nanotube electronics”

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0024] しかしながら、上述した有機電子機能材料を用いて導体層や半導体層を構成する提案では、従来の有機電子機能材料を配向配列させない半導体層と比べた場合には若干のキャリア移動度の改善は見られるものの、有機電子機能材料の配向度が依然として低いため、シリコン等の無機半導体を用いて半導体層を構成した場合と比べた場合、半導体層のキャリア移動度は依然として低い。つまり、有機電子機能材料を用いて半導体デバイスや配線等を形成するためには、有機電子機能材料の特性を保持しながら配向度を更に向上させて電子やホールの流れ性を改善し、これにより半導体層のキャリア移動度や導体層の電気伝導率を更に向上させる必要がある。又、近い将来に必要とされる、より一層高性能でありかつ微小な半導体デバイスへの応用に対応する導体層及び半導体層を提供するためには、有機電子機能材料の配向度をより一層向上させ、キャリア移動度をより一層改善する必要がある。

[0025] 又、非特許文献1に示された提案では、低分子系の有機半導体化合物であるペンタセンを基板上に配向配列させるべく蒸着して半導体層を形成しているが、大きな面

積のペンタセン結晶を得るのは實際上困難である。又、シングル結晶に近いペンタセン結晶を柔軟性のある基板上に半導体層として形成した薄膜トランジスタは、その取り扱いによっては半導体層が破壊され、半導体層に欠陥が発生するという問題がある。更に、半導体層を形成する際のペンタセンの蒸着レートが小さいために製造時間が長くなることや、蒸着装置が高価格であることから、薄膜トランジスタの製造コストが高くなるという問題がある。

- [0026] 又、特許文献2に示された提案では、液晶性置換基を導入したポリチオフェン誘導体の液晶性ポリマーを用い、液晶相において液晶性置換基が配向することによりポリチオフェン誘導体の主鎖を配向させて半導体層を形成する。しかし、この提案では、キャリア移動度の値が低いポリチオフェン誘導体に対して電荷移動に寄与しないPCH系液晶化合物を側鎖として化学的に結合させているため、簡便な方法で有機電子機能材料が配向した半導体層を形成することができる一方で、電荷移動という観点では良い影響を与えず、チャネルのキャリア移動度を十分に改善することは困難である。
- [0027] 一方、非特許文献2に示されたナノチューブを用いて導体層や半導体層を構成する提案では、キャリア移動度の値が大きいナノチューブを用い、このナノチューブを適度の分散密度で分散配置して半導体層を形成している。しかし、この提案では、分散密度が一定になるようにナノチューブを分散することは困難である。又、極小の薄膜トランジスタの半導体層を形成する場合、ナノ構造を有する多数本のナノチューブを重ねずに並列配列させて固定することは、製造プロセス的に困難である。
- [0028] 又、ナノチューブを分散配置して形成した導体層や半導体層は、耐屈曲性に乏しい。そのため、プラスチック基板のような柔軟性を有する基板上にナノチューブのみからなる導体層や半導体層を形成することは難しい。つまり、かかる構成では、フレキシブル性を有する電極や薄膜トランジスタ等を形成することは困難である。尚、この場合、キャリア移動度が高いナノチューブと柔軟性を有する有機化合物とを混合して複合系材料を準備し、この複合系材料を用いて導体層又は半導体層を形成することにより、キャリア移動度の値が大きくかつ柔軟性を有する電極や薄膜トランジスタを形成することが可能になると考えられる。しかし、上記複合系材料からなる導体層或いは

半導体層の形成において、有機化合物とナノチューブとを単に混合して形成するだけでは、略一次元形状のナノチューブ分子が互いにバラバラな方向に疎に配列するだけで、高いキャリア移動度の導体層又は半導体層を得ることはできない。例えば、上記複合系材料を用いて導体層を形成した場合の電気伝導率は、約 $10\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と低い値である。又、この場合、既存の配向処理手段では、ナノチューブを十分に配向させることは難しい。

[0029] つまり、かかる構成としても、ナノチューブ分子の混合充填密度やナノチューブ分子間の電子的な接合点密度が低いので、導体層や半導体層の電気伝導率やキャリア移動度を向上させることは困難である。

[0030] 本発明はこのような事情に鑑みてなされてものであり、ナノチューブ又は有機電子機能材料を簡便な手段により高度に配向させて形成した、安価でかつ柔軟性を有するキャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜、及びそれを用いた薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0031] 上記課題を解決するためには、高いキャリア移動度や電気伝導率を有するナノチューブや有機化合物の分子を、簡単な方法によって、所定の方向に配向度をより向上させて密にかつ良好に配向させる必要がある。これにより、ナノチューブの混合充填密度やナノチューブ分子間の電子的な接合点密度を更に向上させ、電子やホールの流れをより滑らかにすることが可能になる。

[0032] そして、上記課題を解決するために、本発明に係る導電性薄膜は、導電性又は半導電性を有する第1の材料と、第2の材料とを混合し、前記混合物の液晶性を利用して該混合物を配向させて形成した導電性薄膜である。

[0033] 又、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である。

[0034] 又、前記ナノチューブが、カーボンナノチューブである。

[0035] 又、前記液晶性有機化合物が、ネマチック液晶相又はスメクチック液晶相の少なくとも1種を有する液晶性有機化合物である。



- [0036] 又、前記液晶性有機化合物が、電荷輸送の機能を有する液晶性有機化合物である。
- [0037] 又、前記液晶性有機化合物が、1個の6 $\pi$ 電子芳香族環又はm個の10 $\pi$ 電子芳香族環又はn個の14 $\pi$ 電子芳香族環(ただし、1+m+n=1~4、l及びnは各々0~4の整数)の少なくとも何れかを有する液晶性有機化合物である。
- [0038] 又、前記液晶性有機化合物が、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環の少なくとも何れかを有しかつ略棒状分子構造を有する液晶性有機化合物である。
- [0039] 又、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0040] 又、前記液晶性有機半導体混合物が、前記有機半導体化合物と前記有機化合物とが水素結合してなる液晶性有機半導体混合物である。
- [0041] 又、前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の何れかの化合物が窒素、酸素、硫黄、ハロゲンの何れかの元素を少なくとも有する化合物であり、かつ前記元素と水素とが水素結合している。
- [0042] 又、前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の前記元素を少なくとも有する一方の化合物が、不飽和結合又はベンゼン環の少なくとも何れかを更に有する化合物である。
- [0043] 又、前記有機半導体化合物が、アセン系、フタロシアニン系、チオフェン系の少なくとも何れかの系の有機半導体化合物からなる誘導体である。
- [0044] 又、前記アセン系の有機半導体化合物からなる誘導体が、ペンタセン誘導体である。
- [0045] 又、前記フタロシアニン系の有機半導体化合物からなる誘導体が、銅フタロシアニン誘導体である。
- [0046] 又、前記有機半導体化合物の分子を前記液晶性有機半導体混合物の分子の配向により配向させた後、該液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を除去して形成した導電性薄膜である。

- [0047] 又、前記液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を加熱又は紫外線照射の少なくとも何れかにより除去して形成した導電性薄膜である。
- [0048] 又、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0049] 又、前記第1の液晶相がスメクチック液晶相であり、かつ前記第2の液晶相がネマチック液晶相である。
- [0050] 又、前記有機半導体化合物が、低重合体有機半導体化合物を含む有機半導体化合物である。
- [0051] 又、前記混合組成物が、前記有機半導体化合物を70〜98重量%含有する混合組成物である。
- [0052] 又、前記混合組成物が、前記有機半導体化合物を90〜95重量%含有する混合組成物である。
- [0053] 又、前記有機半導体化合物が、オリゴチオフェン誘導体を含む有機半導体化合物である。
- [0054] 又、本発明に係る導電性薄膜の製造方法は、導電性又は半導電性を有する第1の材料と、第2の材料とを混合し、前記混合物の液晶性を利用して該混合物を配向させて導電性薄膜を形成する。
- [0055] 又、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて導電性薄膜を形成する。
- [0056] 又、前記ナノチューブとして、カーボンナノチューブを用いる。
- [0057] 又、前記液晶性有機化合物として、ネマチック液晶相又はスメクチック液晶相の少なくとも1種を有する液晶性有機化合物を用いる。
- [0058] 又、前記液晶性有機化合物として、電荷輸送の機能を有する液晶性有機化合物を

用いる。

- [0059] 又、前記液晶性有機化合物として、1個の6 $\pi$ 電子芳香族環又はm個の10 $\pi$ 電子芳香族環又はn個の14 $\pi$ 電子芳香族環(ただし、 $1+m+n=1\sim 4$ 、1及びnは各々0 $\sim$ 4の整数)の少なくとも何れかを有する液晶性有機化合物を用いる。
- [0060] 又、前記液晶性有機化合物として、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、*tert*-チオフェン環の少なくとも何れかを有しかつ略棒状分子構造を有する液晶性有機化合物を用いる。
- [0061] 又、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて導電性薄膜を形成する。
- [0062] 又、前記液晶性有機半導体混合物として、前記有機半導体化合物と前記有機化合物とが水素結合してなる液晶性有機半導体混合物を用いる。
- [0063] 又、前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の何れかの化合物として窒素、酸素、硫黄、ハロゲンの何れかの元素を少なくとも有する化合物を用い、かつ前記元素と水素とを水素結合させる。
- [0064] 又、前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の前記元素を少なくとも有する一方の化合物として、不飽和結合又はベンゼン環の少なくとも何れかを更に有する化合物を用いる。
- [0065] 又、前記有機半導体化合物として、アセン系、フタロシアニン系、チオフェン系の少なくとも何れかの系の有機半導体化合物からなる誘導体を用いる。
- [0066] 又、前記アセン系の有機半導体化合物からなる誘導体として、ペンタセン誘導体を用いる。
- [0067] 又、前記フタロシアニン系の有機半導体化合物からなる誘導体として、銅フタロシアニン誘導体を用いる。
- [0068] 又、前記有機半導体化合物の分子を前記液晶性有機半導体混合物の分子の配向により配向させた後、該液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を除去して形成する。
- [0069] 又、前記液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を加熱又は紫外線照射の

少なくとも何れかにより除去して形成する。

- [0070] 又、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて導電性薄膜を形成する。
- [0071] 又、前記第1の液晶相としてスメクチック液晶相を用い、かつ前記第2の液晶相としてネマチック液晶相を用いる。
- [0072] 又、前記有機半導体化合物として、低重合体有機半導体化合物を含む有機半導体化合物を用いる。
- [0073] 又、前記混合組成物として、前記有機半導体化合物を70〜98重量%含有する混合組成物を用いる。
- [0074] 又、前記混合組成物として、前記有機半導体化合物を90〜95重量%含有する混合組成物を用いる。
- [0075] 又、前記有機半導体化合物として、オリゴチオフェン誘導体を含む有機半導体化合物を用いる。
- [0076] 又、本発明に係る薄膜トランジスタは、請求項1記載の導電性薄膜を、チャネル層を構成する半導体層として備えた薄膜トランジスタである。
- [0077] 又、前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0078] 又、前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0079] 又、前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より

高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。

[0080] 又、本発明に係る薄膜トランジスタの製造方法は、請求項23記載の導電性薄膜の製造方法を、チャネル層を構成する半導体層としての導電性薄膜の製造方法として含む薄膜トランジスタの製造方法である。

[0081] 又、前記導電性薄膜の製造方法が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である。

[0082] 又、前記導電性薄膜の製造方法が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である。

[0083] 又、前記導電性薄膜の製造方法が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である。

[0084] 又、本発明に係る画像表示装置は、請求項1記載の導電性薄膜を、導体層又は薄膜トランジスタのチャネル層を構成する半導体層の少なくとも何れかとして備えた画像表示装置である。

[0085] 又、前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である。

- [0086] 又、前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0087] 又、前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0088] 又、本発明に係る電子機器は、請求項1記載の導電性薄膜を、導体層又は薄膜トランジスタのチャネル層を構成する半導体層の少なくとも何れかとして備えた電子機器である。
- [0089] 又、前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0090] 又、前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。
- [0091] 又、前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である。

#### 発明の効果

- [0092] 本発明は、以上に説明した解決手段によって実施され、ナノチューブ又は有機電子機能材料を簡便な手段により高度に配向させて形成した、安価でかつ柔軟性を有

するキャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜、及びそれを用いた薄膜トランジスタを提供することが可能になる。

[0093] 又、ナノチューブと液晶性有機化合物とを混合した複合系材料により導電性薄膜を構成する形態によれば、液晶性有機化合物が高度に配向することを利用してナノチューブを高度に配向させるので、キャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜及びそれを用いた薄膜トランジスタを簡便な方法によって製造することが可能になる。

[0094] 又、非液晶性の有機電子機能材料と非液晶性の有機化合物とを水素結合させるなる液晶性有機電子機能材料により導電性薄膜を構成する形態によれば、従来の配向技術を利用して液晶性有機電子機能材料を高度に配向させるので、キャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜及びそれを用いた薄膜トランジスタを簡便な方法によって製造することが可能になる。

[0095] 又、上記液晶性有機電子機能材料を用いる形態によれば、液晶性有機電子機能材料を高度に配向させた後、水素結合を切断して非液晶性の有機化合物を除去することができるので、有機電子機能材料が本来有する高いキャリア移動度が十分に発揮される導電性薄膜及びそれを用いた薄膜トランジスタを簡便な方法によって製造することが可能になる。

[0096] 又、高温で秩序が高い第1の液晶相、或いは潜在的に秩序が高い第1の液晶相を有する有機電子機能材料と、秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを混合した混合組成物により導電性薄膜を構成する形態によれば、秩序が低い第2の液晶相を発現させることにより有機電子機能材料を所定の方向に配向させるので、キャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜及びそれを用いた薄膜トランジスタを簡便な方法によって製造することが可能になる。

[0097] そして、本発明を実施することにより、安価でかつ柔軟性を有するキャリア移動度や電気伝導率が優れた導電性薄膜、及びそれを用いた薄膜トランジスタを提供することができるので、安価でかつ高性能及び高精細な画像表示装置や、超小型の半導体回路装置、及び超小型の電子機器を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0098] [図1]図1は、本発明の実施の形態1に係る導電性薄膜の作成工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の実施の形態2に係る導電性薄膜を半導体層として用いる複合系半導体層の作成工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の実施の形態3に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、本発明の実施の形態3に係るゲート電極を基板上或いはボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、本発明に係る薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した画像表示装置の構成の一例を模式的に示す構成図である。

[図6]図6は、2-フェニルナフタレン誘導体の分子化合物である8-PNP-O<sub>4</sub>の構造を示す構造図である。

[図7]図7は、本発明の実施の形態4に係る導電性薄膜の作成工程を模式的に説明する断面図である。

[図8]図8は、本発明の実施の形態4に係る他の導電性薄膜の構成を模式的に示す断面図である。

[図9]図9は、本発明の実施の形態5に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[図10]図10は、本発明の実施の形態5に係る薄膜トランジスタの作成工程を模式的に示す断面図である。

[図11]図11(a)は非液晶性のペンタセン誘導体からなる有機半導体化合物材料の構造を示す構造図であり、図11(b)は非液晶性の有機化合物材料の構造を示す構造図であり、図11(c)はペンタセン誘導体と安息香酸誘導体とが水素結合している状態を示す構造図であり、図11(d)は超分子構造を有する液晶性有機半導体混合物の構造を示す構造図である。

[図12]図12は、本発明の実施の形態6に係る導電性薄膜の作成工程を模式的に示す断面図である。

[図13]図13は、本発明の実施の形態6に係る有機半導体化合物と有機化合物との



混合組成物の相図の例を示す概念図である。

[図14]図14は、本発明の実施の形態7に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[図15]図15は、本発明の実施の形態7に係る薄膜トランジスタの作成工程を模式的に示す断面図である。

[図16]図16は、オリゴチオフエン誘導体の構造を示す構造図である。

[図17]図17は、オリゴチオフエン誘導体と混合させる有機化合物材料の構造を示す構造図であり、図17(a)及び(b)はシアノビフェニール系の有機化合物材料の構造を示しており、図17(c)はシアノターフェニール系(ビフェニール系)の有機化合物材料の構造を示している。

[図18]図18は、半導体層にカーボンナノチューブを使用した従来の薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[図19]図19は、半導体層が側鎖に液晶性置換基が導入された有機半導体ポリマーで構成された従来の薄膜トランジスタの断面構成を模式的に示す断面図である。

#### 符号の説明

- [0099]
- 1 導電性薄膜
  - 2 基板
  - 3, 4 電極
  - 5 カーボンナノチューブ
  - 6 液晶性有機化合物
  - 7 複合系化合物
  - 8 ロールコーター
  - 9 ゲート絶縁膜
  - 10 半導体層
  - 11 ソース電極
  - 12 ドレイン電極
  - 13 カーボンナノチューブ
  - 14 複合系化合物

- 15 複合系半導体層
- 16 液晶性有機半導体化合物
- 17 ゲート電極
- 18a, 18b 薄膜トランジスタ
- 19 画像表示装置
- 20 プラスチック基板
- 21, 22 電極
- 23 交差点
- 24a, 24b 駆動回路
- 25 制御装置
- 26 ディスプレイパネル
- 27 液晶性有機半導体化合物
- 28 導電性薄膜
- 29 導電性薄膜
- 30 薄膜トランジスタ
- 31 半導体層
- 32 滴下ノズル
- 33 混合組成物層
- 34 ネマチック相
- 35 導電性薄膜
- 36 半導体層
- 37 薄膜トランジスタ
- 38 混合組成物層
- 39 ネマチック相
- 100 薄膜トランジスタ
- 101 絶縁性基板
- 102 ゲート絶縁膜
- 103 ゲート電極

- 104 ソース電極
- 105 ドレイン電極
- 106 有機半導体膜
- 200 薄膜トランジスタ
- 201  $p^+$ シリコン基板
- 202 ゲート絶縁層
- 203 半導体層
- 204 ソース電極
- 205 ドレイン電極
- 206, 207 コンタクト部

#### 発明を実施するための最良の形態

[0100] 以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。尚、以下の説明において参照する図面に関し、同一の構成要素については、同一の符号を付している。又、本発明においては、「導電性薄膜」は、電極や配線等を構成する薄膜状の導体と、薄膜トランジスタや有機電界発光素子を構成する薄膜状の半導体との双方を含んでいる。

#### [0101] (実施の形態1)

本発明の実施の形態1〜3では、導体材料又は半導体材料としてカーボンナノチューブを用い、このカーボンナノチューブと液晶性有機化合物とを混合して複合系材料を構成し、この複合系材料の液晶性有機化合物が有する良好な配向性を利用してカーボンナノチューブの分子を良好にかつ密に配向させることにより形成した、電気伝導率やキャリア移動度を更に向上させた導電性薄膜、及びその導電性薄膜を用いる薄膜トランジスタを実現する形態について説明する。

[0102] 図1は、本発明の実施の形態1に係る導電性薄膜の作成工程の一部を模式的に示す断面図である。

[0103] 図1において、導電性薄膜1は以下のようにして作成される。即ち、図1(a)において、薄いガラス板やプラスチック基板等からなるフレキシブル性を有する基板2の表面上に、間隙約 $5\mu\text{m}$ を挟んで金等の材料により対向した2つの電極3及び4が設け

られる。そして、この2つの対向する電極3及び4と基板2とを覆うようにして、或いは、少なくとも前記間隙を覆うようにして、後述する金属性のカーボンナノチューブ5と液晶性有機化合物6とを混合して作成した複合系化合物7が、その複合系化合物7中の液晶性有機化合物6が等方相の状態において塗布される。この時、図1(a)に示すように、金属性のカーボンナノチューブ5の分子は、等方相の液晶性有機化合物6の分子間でバラバラにかつ疎に配列している状態にある。

[0104] 本実施の形態では、金属性のカーボンナノチューブ5として、例えば、 $(1-5) \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の高い電気伝導率を有する、直径1-10nm、長さ1-5  $\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを使用する。尚、使用するカーボンナノチューブは、上述した電気特性及び形状を有するカーボンナノチューブに限定されず、上記形状や電気特性の範囲内の物でも範囲外の物でも構わない。

[0105] 又、本実施の形態では、液晶性有機化合物6として、図6に示す構造を有する2-フェニルナフタレン誘導体の分子化合物である8-PNP-O<sub>4</sub>を使用し、その液晶相の内、スメクチック相であるSmA相或いはSmE相の状態の液晶相を使用する。尚、8-PNP-O<sub>4</sub>は、摂氏129度以上で等方相を示し、摂氏125度-摂氏129度の間でSmA相を示し、摂氏55度-摂氏125度の間でSmE相を示す。

[0106] 次に、図1(b)に示す状態において、液晶性有機化合物6が等方相で塗布された複合系化合物7の温度を徐々に下げることにより、液晶性有機化合物6をSmA相、或いはSmE相の状態に保持する。SmA相、SmE相は、スメクチック相の中でも柔軟性結晶とも言える高次の分子配向秩序度を有する。そして、図1(b)に示すように、上記複合系化合物7を塗布した後、その複合系化合物7の層上に、ロールコーター8等によって、略一定方向にずれ応力(剪断応力)を掛ける。すると、分子配向秩序度が優れたスメクチック相のSmA相或いはSmE相の状態にある液晶性有機化合物6としての8-PNP-O<sub>4</sub>分子は、良好にかつホモジニアスに配向する。これにより、良好に配向した8-PNP-O<sub>4</sub>分子に沿って、これと混合された金属性のカーボンナノチューブ5が複合系化合物7の内部において良好に配向する。このように、カーボンナノチューブ5を、液晶性有機化合物6の液晶性を利用することによって分子配向秩序度を向上させて密に配列配向させるという簡便な方法により、導電性薄膜1を形成する。

これにより、複合系化合物7内において、金属性のカーボンナノチューブ5の分子は配列方向を略一方向に揃えて配列することができるようになり、その混合充填密度を向上させてより密に配向することにより、カーボンナノチューブ5の分子間の電子的な接合点密度を高くすることができる。

[0107] 実験の結果、上述した作成方法により形成した、金属性のカーボンナノチューブ5と液晶性有機化合物6とを混合して作成した複合系化合物7を用い、この複合系化合物7の分子配向秩序度を従来以上に向上させて形成した導電性薄膜1の電気導電率は、約 $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ という非常に高い値であった。尚、これに対して、同様のカーボンナノチューブを使用し、従来技術によって作成された、上記と同様の複合系化合物を用いて形成したカーボンナノチューブの配向度が低い導電性薄膜の電気伝導率は、約 $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ という低い値であった。

[0108] 上記により、本発明に係る導電性薄膜によれば、これを形成する複合系化合物内の液晶性有機化合物の分子を所定の方向に配向させることにより、複合系化合物に混合したカーボンナノチューブ分子も良好にかつ密に配向されてその充填密度を向上させることができる。そのため、カーボンナノチューブ分子間の電子的な接合点密度を高くすることができるので、導電性薄膜の電気伝導率を飛躍的に改善することが可能になる。そして、かかる構成を有する導電性薄膜を用いることにより、微小な回路デバイスや高性能な電子デバイス等の部品や配線材料を実現するための、優れた特性を有する低温プロセスが可能な有機系の導電性薄膜を提供することが可能になる。

[0109] 尚、本実施の形態では、液晶性有機化合物である2-フェニルナフタレン誘導体のスメクチック相のSmA相或いはSmE相を利用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、SmB相等の液晶相を用いても同様に実施可能である。

[0110] 又、本実施の形態では、液晶性有機化合物として、2-フェニルナフタレン誘導体である8-PNP-O<sub>4</sub>を使用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、8-PNP-O<sub>12</sub>のSmA相或いはSmB相のスメクチック相や、5-PNP-O<sub>1</sub>が有するネマチック相を使用する形態であっても構わない。

[0111] 又、本実施の形態では、液晶性有機化合物として、2-フェニルナフタレン誘導体を

使用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、分子配向秩序度が高いネマチック相やスメクチック相を有する液晶性有機化合物であれば、如何なる液晶性有機化合物を用いても構わない。

[0112] 更に、本実施の形態では、ナノチューブとして、金属性のカーボンナノチューブのみを使用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、例えば、半導体性を有するナノチューブが混合されているナノチューブを使用しても構わない。

[0113] (実施の形態2)

図2は、本発明の実施の形態2に係る導電性薄膜を半導体層として用いる複合系半導体層の作成工程の一部を模式的に示す断面図である。

[0114] 図2において、半導体層10としての複合系半導体層15は、以下のようにして形成される。即ち、基板2上において相互に対向するように配設されたソース電極11及びドレイン電極12の少なくとも一部とそれらの間隙にある基板2の上面とを覆うようにして、少なくともチャネル(図示省略)を形成する部分の表面に形成したポリイミド膜や単分子膜等の配向膜(図示省略)を、ラビング法等の配向手段によって所定の方向に配向処理する。そして、その後、半導体性を有するカーボンナノチューブ13と液晶性有機半導体化合物16とを混合して準備した複合系化合物14を、基板2上に塗布する。或いは、複合系化合物14を、ソース電極11及びドレイン電極12及び基板2と、液晶性有機半導体化合物16の上方に設けたゲート絶縁膜9とで挟まれる領域に注入する。

[0115] ここで、本実施の形態では、半導体性を有するカーボンナノチューブ13として、例えば、キャリア移動度が約 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、直径が1〜5nmであり、長さが約 $1\mu\text{m}$ であるカーボンナノチューブを使用している。尚、これらの半導体性を有するカーボンナノチューブ13は、金属性を有するカーボンナノチューブと半導体性を有するカーボンナノチューブとが混合した混合系のナノチューブから選別されたカーボンナノチューブである。又、液晶性有機半導体化合物16としては、実施の形態1の場合と同様、図6に示す2-フェニルナフタレン誘導体である8-PNP-O<sub>4</sub>を使用し、その液晶相の内、スメクチック相であるSmA相或いはSmE相の状態の液晶相を利用し

ている。

- [0116] 又、基板2上に、等方相の状態の液晶性有機半導体化合物16と、半導体性を有するカーボンナノチューブ13とを混合して作成した複合系化合物14を塗布した後、その複合系化合物14の温度を下げることにより、液晶性有機半導体化合物16をSmA相或いはSmE相の状態に保持する。
- [0117] 本実施の形態では、少なくとも基板2上に形成された配向膜(図示省略)がラビング法等の配向手段によって予め所定の方向に配向処理されているので、分子配向秩序度が優れたスメクチック相のSmA相或いはSmE相の状態にある液晶性有機半導体化合物16としての8-PNP-O<sub>4</sub>分子が良好に配向する。又、その良好に配向した8-PNP-O<sub>4</sub>分子の配向に従って、これと混合された半導体性を有するカーボンナノチューブ13も、その分子配向秩序度を向上させるように密に配列する。これにより、半導体層10としての複合系半導体層15が好適に形成される。
- [0118] 特に、本実施の形態では、液晶性有機半導体化合物16が、電荷輸送の機能を有する化合物で構成されている。具体的には、図6に示す8-PNP-O<sub>4</sub>のSmE相からなる液晶性有機半導体化合物16は、それ自体で、キャリア移動度がホール及び電子共に、 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ という値を得ている。このキャリア移動度の値は、ホールのキャリア移動度に関してはa-Si:Hのそれに匹敵する値であり、電子のキャリア移動度に関しては分子性結晶を除いた有機化合物中で最大の値に近い値であることを意味している。このように、複合系半導体層15内において、液晶性有機半導体化合物16が良好に配向すると共に、半導体性を有するカーボンナノチューブ13が良好にかつ密に配向して混合充填密度が向上することにより、ナノチューブ分子間における電子的な接合点密度を高くすることが可能になる。
- [0119] 実験の結果、上述した作成方法により形成した、半導体性を有するカーボンナノチューブ13と液晶性有機半導体化合物16とを混合して作成した複合系化合物14を用いる、簡便な方法によって分子配向秩序度を従来以上に向上させた半導体層10としての複合系半導体層15のキャリア移動度は、約 $350\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値のキャリア移動度であった。尚、これに対して、同様の特性を有する半導体性のカーボンナノチューブを使用し、従来の複合系半導体材料を用いて従来技術によって形成された

、配向度が低い複合系半導体層のキャリア移動度は、約 $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ という低い値であった。

[0120] (実施の形態3)

図3は、本発明の実施の形態3に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[0121] 図3に示すように、本実施の形態に係る薄膜トランジスタ18aは、金等の電極材料をパターン形成してなるソース電極11及びドレイン電極12を基板2上に有している。又、後述する方法によって構成される半導体層10としての複合系半導体層15を、ソース電極11及びドレイン電極12及び後述するゲート絶縁膜9との間に有している。又、複合系半導体層15の上面には、酸化シリコンやポリフッ化ビニリデン系有機化合物等により構成されるゲート絶縁膜9を有している。更に、金等の電極材料により構成されるゲート電極17を、ゲート絶縁膜9の上部に有している。これらのソース電極11及びドレイン電極12や、ゲート絶縁膜9、及びゲート電極17は、薄膜作成技術、フォトリソ技術、リフトオフ技術等によって、それぞれ順次パターン形成される。そして、図3に示すように、ゲート電極17をトップに配置したトップゲート型の薄膜トランジスタ18aが構成されている。尚、図3においては、保護膜や半導体層10を封止するための封止膜等の構成部材は、簡便のために図示していない。

[0122] 図3において、半導体層10としての複合系半導体層15は、以下のようにして形成される。即ち、基板2上において相互に対向するように配設されたソース電極11及びドレイン電極12の少なくとも一部とそれらの間隙にある基板2の上面とを覆うようにして、少なくともチャネル(図示省略)を形成する部分の表面に形成したポリイミド膜や単分子膜等の配向膜(図示省略)を、ラビング法等の配向手段によって所定の方に配向処理する。そして、その後、半導体性を有するカーボンナノチューブ13と液晶性有機半導体化合物16とを混合して準備した複合系化合物14を、ソース電極11及びドレイン電極12と基板2との上部に塗布する。又、薄膜トランジスタ18aのチャネル(図示省略)の位置を中央にして、ソース電極11とドレイン電極12とに挟まれて、半導体層10の上にゲート絶縁膜9を設ける。そして、基板2と上記ゲート絶縁膜9との間に、上記複合系化合物14を注入する。



- [0123] 本実施の形態では、半導体性を有するカーボンナノチューブ13として、例えば、金属性のカーボンナノチューブ及び半導体性のカーボンナノチューブが混合した混合系のカーボンナノチューブから選別された、キャリア移動度が約 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、直径が1〜5nmであり、長さが約 $1\mu\text{m}$ であるカーボンナノチューブを使用した。
- [0124] 又、本実施の形態では、液晶性有機半導体化合物16として、実施の形態1の場合と同様、図6に示す構造を有する2-フェニルナフタレン誘導体の分子化合物である8-PNP-O<sub>4</sub>を使用し、その液晶相の内、スメクチック相であるSmA相或いはSmE相の状態の液晶相を使用する。尚、8-PNP-O<sub>4</sub>は、摂氏129度以上で等方相を示し、摂氏125度〜摂氏129度の間でSmA相を示し、摂氏55度〜摂氏125度の間でSmE相を示す。
- [0125] 又、本実施の形態では、等方相の状態を有する液晶性有機半導体化合物16と半導体性を有するカーボンナノチューブ13と混合して複合系化合物14を準備し、この複合系化合物14を基板2上に塗布する。そして、その塗布した複合系化合物14の温度を下げることにより、液晶性有機半導体化合物16をSmA相或いはSmE相の状態に保持する。
- [0126] SmA相或いはSmE相は、スメクチック相の中でも柔軟性結晶とも言える高次の分子配向秩序度を有している。そして、本実施の形態では、少なくとも基板2上に形成された配向膜(図示省略)がラビング法等の配向手段によって予め所定の方に配向処理されているので、分子配向秩序度が優れたスメクチック相のSmA相或いはSmE相の状態にある液晶性有機半導体化合物16としての8-PNP-O<sub>4</sub>分子が良好に配向する。又、その良好に配向した8-PNP-O<sub>4</sub>分子の配向に従って、これと混合された半導体性を有するカーボンナノチューブ13も、その分子配向秩序度を向上させるように密にかつ良好に配列する。これにより、複合系半導体層15内において、電荷輸送の機能を有する化合物である液晶性有機半導体化合物16の分子を良好に配向させると共に、半導体性を有するカーボンナノチューブ13をより良好に密に配向させてその混合充填密度を向上させ、ナノチューブ分子間における電子的な接合点密度を高くして良好な半導体層10とすることができる。つまり、半導体層10としての複合系半導体層15が好適に形成される。

- [0127] 実験の結果、上述した作成方法により形成した複合系半導体層15を備える薄膜トランジスタ18aでは、半導体性を有するカーボンナノチューブ13と液晶性有機半導体化合物16とを混合して作成した複合系化合物14を用いる、簡便な方法によって分子配向秩序度を従来以上に向上させた半導体層10としての複合系半導体層15のキャリア移動度は、約 $350\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値のキャリア移動度であった。尚、これに対して、同様の特性を有する半導体性のカーボンナノチューブを使用し、従来の複合系半導体材料を用いて従来技術によって形成された、配向度が低い複合系半導体層を有する薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度は、約 $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ という低い値であった。
- [0128] 本実施の形態に示す形態によれば、複合系化合物14により複合系半導体層15を構成するので、複合系半導体層15内で液晶性有機半導体化合物16の分子を配向させると共に、混合された半導体性を有するカーボンナノチューブ13も液晶性有機半導体化合物16の配向に応じてより良好にかつ密に配向させることができる。又、液晶性有機半導体化合物16を配向させる手段としては、従来から用いられている配向手段を適用することができるので、簡便な方法によってカーボンナノチューブ13を配向させることができる。そして、簡便な方法により、カーボンナノチューブ13の充填密度を向上させ、その分子間の電子的な接合点密度を高くすることができるので、キャリア移動度が改善された半導体層10を有する薄膜トランジスタ18aを安価に提供することが可能になる。又、半導体層10のキャリア移動度を改善することができるので、薄膜トランジスタ18aを微小な回路デバイスや高性能電子デバイス等に適用することが可能になる。
- [0129] 又、本実施の形態では、液晶性有機半導体化合物16と半導体性を有するカーボンナノチューブ13とを複合した複合系半導体層15を用いているので、液晶性有機化合物とカーボンナノチューブとを混合して半導体層を構成する場合よりも、薄膜トランジスタ18aのチャネルのキャリア移動度をより一層高くすることができる。具体的には、薄膜トランジスタ18aのオン動作時において、複合系半導体層15における電流は、液晶性有機半導体化合物16と半導体性を有するカーボンナノチューブ13との中を流れる。又、近接して配置されたカーボンナノチューブ13の分子間においては、

周囲にある液晶性有機半導体化合物16の分子の中を電流が流れる。従って、液晶性有機半導体化合物16を用いることにより、液晶性有機化合物を用いる場合と比べて、キャリア移動度やオン特性が優れた薄膜トランジスタ18aを提供することが可能になる。

- [0130] 尚、本発明の実施の形態に係る薄膜トランジスタは、図3に示すゲート電極17をゲート絶縁膜9上の基板2とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタであってもよく、又、図4に示すような図3の構成とは別の構成である、ゲート電極17を基板2上、或いはボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタであってもよい。以下、本実施の形態に係るボトムゲート型の薄膜トランジスタについて説明する。
- [0131] 図4は、本実施の形態に係るゲート電極を基板上或いはボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。
- [0132] 図4に示すように、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ18bでは、図3に示したトップゲート型の薄膜トランジスタ18aと比べて、ゲート電極17が基板2の上部に配設されている。又、このゲート電極17と基板2の露出する部分を覆うようにして、ゲート絶縁膜9が配設されている。そして、このゲート絶縁膜9の上部に、半導体層10とソース電極11及びドレイン電極12とが配設されている。
- [0133] 図4に示す薄膜トランジスタ18bを形成する際には、先ず、基板2の上部にゲート電極17を配設した後、そのゲート電極17と基板2の露出する部分とを覆うようにして、ゲート絶縁膜9を設ける。そして、ゲート絶縁膜9の上部に、ソース電極11及びドレイン電極12を対向させて配設する。次に、少なくともゲート絶縁膜9の上部に、2つの対向するソース電極11及びドレイン電極12にまたがるようにして、或いは、少なくとも2つの対向するソース電極11及びドレイン電極12の間隙を覆うようにして、半導体性を有するカーボンナノチューブ13と液晶性有機半導体化合物16とを混合した混合物を含む複合系化合物14を塗布する。そして、例えば、液晶性有機半導体化合物16がスメクチック相を呈する場合においては、その層上にロールコーター（図示省略）等によって略一定方向にずれ応力（剪断応力）を掛ける。これにより、複合系半導体層15内において、液晶性有機半導体化合物16の分子を良好に配向させると共に、半導体性を有するカーボンナノチューブ13をより良好にかつ密に配向させてその混合

充填密度を向上させることができる。又、これにより、カーボンナノチューブ13の分子間における電子的な接合点密度を高めることができる。このように、半導体層10としての分子配向秩序度を従来以上に向上させた複合系半導体層15を形成することにより、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ18bにおいてもチャネルのキャリア移動度を改善することができる。

[0134] 尚、本実施の形態に係る薄膜トランジスタ18a又は18bの作成においては、ゲート電極17、ソース電極11、ドレイン電極12に使用できる材料は、電気導電性でありかつ基板2や半導体層10と反応しない材料であれば、如何なる材料を用いてもよい。例えば、ドーピングしたシリコンや、金、銀、白金、プラチナ、パラジウム等の貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン等の金属又はそれらの合金も使用することができる。又、その他として、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン等の導電性の有機化合物も使用することができる。特に、ゲート電極17については、ゲート電極17の電気抵抗が他の電極(ソース電極11及びドレイン電極12)の電気抵抗より大きくても薄膜トランジスタ18a及び18bは動作可能であるので、製造を容易にするために、ゲート電極17の材料としてソース電極11及びドレイン電極12とは異なる材料を使用することも可能である。これらの電極材料は、特に必要ではないが、室温或いは室温に近い温度で被着形成する室温プロセスが適用可能である。

[0135] 又、上述したゲート絶縁膜9の材料としては、電気絶縁性であり、基板2や各電極、及び半導体層10と反応しない材料であれば、如何なる材料も使用可能である。又、基板2及びゲート絶縁膜9の形態としては、シリコン上に通常のシリコン酸化膜を成膜してこれをゲート絶縁膜として用いる形態としてもよく、又、酸化膜形成後に樹脂等の薄層を設けてゲート絶縁膜として機能させる形態としてもよい。又、ゲート絶縁膜9は、基板2や各電極と異なる元素で構成される化合物をCVDや蒸着、スパッタ等で堆積、又は溶液として塗布、吹き付け、電解付着等して形成してもよい。又、薄膜トランジスタ18a及び18bのゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜9の材料として用いることも知られており、強誘電性化合物や、強誘電体ではないが

誘電率の大きな化合物を用いてゲート絶縁膜9を形成してもよい。更に、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系等の誘電率の大きな有機物であってもよい。

[0136] 又、本発明の実施の形態2-3では、液晶性有機半導体化合物16として2-フェニルナフタレン誘導体化合物のスメクチック相のSmA相或いはSmE相を利用したが、SmB相等の液晶相でも同様に実施することが可能である。又、液晶性有機半導体化合物16として、2-フェニルナフタレン誘導体である8-PNP-O<sub>4</sub>を使用したが、8-PNP-O<sub>12</sub>のスメクチック相を使用しても構わない。

[0137] 又、液晶性有機半導体化合物16として2-フェニルナフタレン誘導体を例に挙げて説明したが、これに限定されず、液晶性有機半導体化合物16がネマチック液晶化合物及びスメクチック液晶化合物の少なくとも1種を有していて、6 $\pi$ 電子芳香族環(1個)、10 $\pi$ 電子芳香族環(m個)及び／又は14 $\pi$ 電子芳香族環(n個)(但し、1+m+n=1-4、l及びnはそれぞれ0-4の整数を表す)をコアに有し、上記の各芳香族が、それぞれ同一又は異なる組み合わせで、直接、或いは炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を介して連結器で連結されているものであれば構わない。

[0138] ここで、6 $\pi$ 電子系芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロポロン環が挙げられる。又、10 $\pi$ 電子系芳香環としては、例えば、ナフタレン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環が挙げられる。又、14 $\pi$ 電子系芳香環としては、例えば、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。中でも、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、*t*-チオフエン環の内の何れか1種類又はそれ以上をコアに有し、かつ棒状分子構造を有する液晶性有機化合物が好ましく、さらに2-フェニルナフタレン環をコアに有し、ベンゼン環、及びナフタレン環の各々がアルキル基、アルコキシ基等の側鎖を有し、かつ棒状分子構造を有する液晶性有機化合物が好ましい。

[0139] 又、本発明を実施する場合、液晶性有機化合物や液晶性有機半導体化合物としては、分子配向秩序度がより高いネマチック相や上記他のスメクチック相を有する液

晶性有機化合物や液晶性有機半導体化合物であれば構わない。

- [0140] 又、本発明の実施の形態1〜3においては、液晶性有機化合物材料或いは液晶性有機半導体化合物材料とナノチューブ材料とは混合比率が調整されて混合される。例えば、カーボンナノチューブの混合比率は、全体に対して体積比で30〜90%が好ましく、望ましくは50〜70%であることが好ましい。このカーボンナノチューブの混合比率により、形成された導電性薄膜、半導体層及び薄膜トランジスタは、更に良好な電気特性を示す。又、その作成プロセスにおいて、扱いやすい材料とすることができ。尚、最適な混合比率は、使用材料や工程条件や所望の特性により、上記混合比率範囲以外にも適宜変えることが可能である。
- [0141] 又、本実施の形態1〜3に係る構成は、少なくとも有機材料の特質を生かした有機系の電子材料としての、液晶性有機化合物或いは液晶性有機半導体化合物と無機系材料であるカーボンナノチューブとを混合した複合系化合物によって導電性薄膜或いは半導体層を形成することにより、そのキャリア移動度や電気伝導率を更に向上させる構成である。そして、液晶性有機半導体化合物とキャリア移動度や電気伝導率が高い値を有するカーボンナノチューブ材料とを混合し、これらの組成分子を良好に配向させて複合化することによって、液晶性有機半導体化合物や有機半導体化合物のみの場合における低いキャリア移動度をより高いキャリア移動度へ向上させることができ、薄膜トランジスタのチャネル形状等の設計自由度を更に高めることができる。
- [0142] 又、上述した基板2としては、フレキシブル性を有する屈曲可能なプラスチック板や薄いガラス基板の他に、厚さが薄いポリイミドフィルム等のしなやかな性質を有する樹脂フィルム等の基板も使用することができる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等を用いることが可能である。これらによっても、プラスチック板や樹脂フィルムを基板とするフレキシブル性を有するペーパーディスプレイ或いはシートディスプレイ等を実現することができる。
- [0143] 又、上述した説明では、ナノチューブとしてカーボンナノチューブを用いているが、将来において、カーボンやその他の材料からなる新規なナノチューブが開発される

可能性がある。そのような新規なナノチューブを用いても、本発明を実施することが可能である。

[0144] 又、本発明の薄膜トランジスタ18a及び18bは、少なくとも液晶性有機半導体化合物16とカーボンナノチューブ13とを複合して更にその配向度を良好に形成した複合系半導体層15で半導体層10を形成していることにより、オン状態及びオフ状態共に、液晶性有機半導体化合物16のみとカーボンナノチューブ13のみの場合における特性の従来における中間値より更に高い値になるので、オン又はオフの片方の特性が不十分な場合の改善が更に可能となる。例えば、キャリア移動度が低い液晶性有機半導体化合物により半導体層が形成されている薄膜トランジスタの場合、そのゲート幅には約数百 $\mu\text{m}$ の形状が必要となる。又、キャリア移動度が極めて高い半導体性を有するカーボンナノチューブにより半導体層が形成されている薄膜トランジスタでは、約0.1 $\mu\text{m}$ の極微のゲート幅となり、どちらも設計上実用的ではない。これに対して、液晶性有機半導体化合物とカーボンナノチューブとを複合して配向性良く形成した複合系半導体層におけるキャリア移動度は、両者の従来における中間値より更に高い値であり、従って数 $\mu\text{m}$ 程度の実用的なゲート幅で設計製作することができ、かつ長く広いチャネル領域も使えるので、オン及びオフ時の導電率に合わせてチャネル形状を設計することができる。つまり、本発明に係る薄膜トランジスタの複合系半導体層は、液晶性有機半導体化合物が有する欠点をカーボンナノチューブの利点が補い、その一方でカーボンナノチューブが有する欠点を液晶性有機半導体化合物の利点が補うという、それぞれの長所をより強化した複合系半導体層であるといえる。

[0145] 次に、本発明に係る薄膜トランジスタを画像表示装置の半導体デバイスに適用した一例について説明する。

[0146] 図5は、本発明に係る薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した画像表示装置の構成の一例を模式的に示す構成図である。

[0147] 図5において、実施の形態3における複合系半導体層を半導体層として有する薄膜トランジスタ(図示省略)を、少なくとも画素のスイッチング素子(図示省略)として複数個配設して、アクティブマトリックス型の画像表示装置19(ディスプレイ)を構成する

。これにより、プラスチック基板20等の上の、マトリックス型に配置した複数本の電極21, 22の各交差点23近傍に配置した微細な薄膜トランジスタ(図示省略)からなるスイッチング素子(図示省略)を用いて、情報信号を良好な特性でON/OFFすることができるようになる。つまり、しなやかな基板を使用した高精細な画像表示装置である、リライタブルなペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイを構成することができるようになる。又、上述した導電性薄膜や薄膜トランジスタ(図示省略)を用いてディスプレイの周辺に配設される駆動回路24a及び24bや制御回路25(コントローラ)を構成することにより、ディスプレイパネル26と上記回路とを一体で製作することになるので、ナノチューブのみで導電性薄膜や薄膜トランジスタを構成する場合より、機械的信頼性を向上させた柔軟性を有するリライタブルなペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイ等の画像表示装置を構成することができる。

[0148] 尚、上記において、アクティブマトリックス型のディスプレイパネルとして、ペーパーライク或いはシート状のディスプレイパネルとして、液晶表示方式、有機EL方式、エレクトロクロミック表示方式(ECD)、電解析出方式、電子粉流体方式や干渉型変調(MEMS)方式等によるディスプレイパネル方式を使うことができる。

[0149] 又、情報を記録するICと無線通信用のアンテナとで構成する超小型装置、即ち、使い捨ての無線周波数ICタグ(RFIDタグ)等のIC部の駆動回路や制御回路或いは記憶回路に、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを一体で形成して適用させることも可能である。これにより、シリコンチップで構成された従来の無線周波数ICタグより、全体がしなやかで壊れにくい無線周波数ICタグを構成することができる。又、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを含んだ半導体回路装置を、携帯機器や使い捨て機器、或いはその他の電子機器等に適用させることもできる。

[0150] (実施の形態4)

本発明の実施の形態4〜5では、非液晶性の有機半導体化合物及び有機化合物を水素結合により結合させて液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を作成し、その液晶性有機半導体混合物を所定の方に配向させるという簡便かつ低コストな手段により、有機半導体化合物の分子を所定の方に配向させて形成した、電気伝導率やキャリア移動度を更に向上させた導電性薄膜、及びその導電性薄膜を用いる



薄膜トランジスタを実現する形態について説明する。

- [0151] 図7は、本発明の実施の形態4に係る導電性薄膜の作成工程を模式的に説明する断面図である。尚、図7において、説明が煩雑になることを避けるため、一部の工程に関する図示は省略している。
- [0152] 図7を参照しながら、導電性薄膜の作成方法について説明する。
- [0153] 本実施の形態では、先ず、図11(a)に示す非液晶性のペンタセン誘導体からなる有機半導体化合物材料と、図11(b)に示す非液晶性の有機化合物材料とをモル比が約1:1となるように混合する。
- [0154] ここで、図11(a)に示すペンタセン誘導体化合物は、有機半導体化合物材料であるペンタセンの少なくとも末端にあるベンゼン環の炭素原子の少なくとも1個を、水素原子より電気的に陰性の原子である窒素(N)に置換した化合物である。
- [0155] 又、図11(b)に示す非液晶性の有機化合物は、カルボキシ基を有する安息香酸誘導体である。図11(b)の安息香酸誘導体において、アルコキシ基は少なくとも炭素数3から8程度のものであることが望ましいが、これらに限定するものではない。又、上記において、非液晶性の有機化合物を安息香酸誘導体として説明したが、ビフェニルカルボン酸誘導体でも使用が可能である。
- [0156] 図11(a)の非液晶性のペンタセン誘導体と、図11(b)の非液晶性の安息香酸誘導体とを混合すると、図11(c)に示すように、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体とは水素結合し、混合するだけで自発的にスメクチック液晶を示す超分子である液晶性有機半導体混合物を形成することができる。尚、超分子とは、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体とのそれぞれ単独では、分子配向もしないし液晶性も示さない非液晶性の化合物であるが、混合されて生成した混合物である液晶性有機半導体混合物は、新しい性質である液晶性を発現する構造となっていることを意味する。又、上記液晶性有機半導体混合物は、共有結合より更に結合力が弱い水素結合によって形成された混合物であるが、室温に近いプロセスで扱える安定した材料となっている。
- [0157] 次に、図7(a)に示すように、ガラス基板やプラスチック基板などの基板2上に少なくとも2個の電極3、4を対向して設ける。そして、発現する液晶相を後に配向させるために、ポリイミドをスピンコート法により膜厚100nmで成膜して焼成し、基板2上に配

向膜(図示省略)を形成する。又、少なくとも電極3, 4間に存在する配向膜に対して配向処理を行う。この配向処理は、液晶表示技術において基板間に注入される液晶材料を配向させる場合に用いられる方法と同様に、配向膜表面を無塵布で所定の一定の方向に、例えば、電極3, 4の方向(矢印方向)にラビングすることにより行う。

[0158] 次に、図7(b)において、非液晶性のペンタセン誘導体(図11(a)参照)と非液晶性の安息香酸誘導体(図11(b)参照)とを混合することにより、水素結合により超分子構造となった液晶性有機半導体混合物27を準備する。そして、この液晶性有機半導体混合物27を、図7(a)に示した工程において配向処理された基板2上の配向膜の上に、キャスト法により約 $1\mu\text{m}$ の厚みで塗布する。

[0159] 図7(c)において、導電性薄膜28では、スメクチック液晶相を示す液晶性有機半導体混合物27で形成された超分子構造の分子長軸方向を、所定の方向である矢印方向に向けて配向することで、その構成分子である上記ペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の方向に配向させることができる。つまり、作成される導電性薄膜28の膜厚が薄いため、配向処理により所定の一定方向に配向させた液晶性有機半導体混合物27に対して、内部の構成分子である有機半導体化合物であるペンタセン誘導体の長軸方向も、所望の任意の一定方向に、例えば、電極3, 4の方向に配列することになる。従って、上述した配向処理により、混合された液晶性有機半導体混合物27の配列方向を所定の方向に制御することを通して、有機半導体化合物の長軸方向を任意の方向に配列制御することが可能となる。図7(c)では、上記所定の方向と上記任意の方向とは電極間方向(矢印方向)と略同じ方向としている。尚、使用する化合物の組み合わせによっては、配向処理方向である所定の方向と形成される任意の方向とは異なる場合があるので、所望の任意の方向が得られるように所定の方向を選ぶ必要がある。

[0160] 本実施の形態によって、導電性薄膜28は、液晶性有機半導体混合物27中のペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の任意の方向に配向させることで、電荷の移動が電極間方向に滑らかに行われる導電性薄膜となり、電気伝導率やキャリア移動度が向上し、導電性薄膜或いは有機半導体膜のキャリア移動度として、約 $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ という値を得ることができた。この値は、蒸着された従来の結晶性のペンタセンに比

べても、同一レベルのキャリア移動度である。

[0161] 図8は、本発明の実施の形態4に係る他の導電性薄膜の構成を模式的に示す断面図である。

[0162] 図8における導電性薄膜29が図7に示す導電性薄膜28と異なる点は、図7(c)に示す導電性薄膜28を形成する液晶性有機半導体混合物27から、少なくとも電荷移動の観点からは余分な構成分子である有機化合物の成分を除去している点である。より具体的には、図11(a)に示す非液晶性のペンタセン誘導体と図11(b)に示す非液晶性の安息香酸誘導体とを混合することにより、水素結合をして超分子構造となった液晶性有機半導体混合物27から、電荷の移動を阻害する有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去する。この場合、液晶性有機半導体混合物27から安息香酸誘導体成分を除去するために、液晶性有機半導体混合物27を加熱することにより水素結合を破壊し、これにより安息香酸誘導体成分を飛散させる。例えば、図7(c)の液晶性有機半導体混合物27を摂氏約180度に加熱することにより、電荷移動の観点からは余分な構成分子である図11(b)に示す安息香酸誘導体は昇華して飛散する。これにより、所定の方向に配向させた有機半導体化合物である図11(a)に示すペンタセン誘導体のみが残し、良好な特性を有する導電性薄膜29を形成することができた。

[0163] この本実施の形態に係る他の構成では、上記簡便な方法によって作成したペンタセン誘導体有機半導体による導電性薄膜29のキャリア移動度として、更に向上した約 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値を得ることができ、ペンタセン有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を更に向上させて形成することができることが確認された。この値は、従来の蒸着で形成されたペンタセン有機半導体結晶相が有するキャリア移動度(約 $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ )よりも高い値である。又、導電性薄膜29は、しなやかなプラスチック基板上に $100\times 100\text{mm}$ の大面積に渡って略均一に安定して作成することができ、上記プラスチック基板を適度に曲げても、欠陥が生じることがないことが確認できた。

[0164] 尚、上記において、液晶性有機半導体混合物27から電荷の移動を阻害する有機化合物を除去する方法として、液晶性有機半導体混合物27を加熱して不要な有機

化合物を除去する構成を説明したが、この方法に限定されることはない。例えば、他の方法としては、感光性を有する有機化合物を混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体化合物を用いて導電性薄膜を構成し、これに紫外線を照射することにより、或いは、これを加熱することにより、上記感光性の有機化合物を揮発或いは昇華させる構成としても構わない。

[0165] 以上、上述した構成により、本発明に係る導電性薄膜によれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させて液晶性有機半導体混合物を構成し、これを塗布して所定の方向に配向させ、少なくとも有機半導体化合物が所定の方向に配向するように導電性薄膜を形成するという簡便な方法によって、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を向上させ、かつ安定に形成することができる。

[0166] 又、本発明に係る他の導電性薄膜の構成として、液晶性有機半導体混合物から少なくとも電荷の移動を阻害する有機化合物の成分を除去することにより、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を更に向上させ、かつ安定に形成することができる。

[0167] 尚、本実施の形態において、図11(a)に示すペンタセン誘導体は置換された窒素が1個であるが、複数個の炭素を窒素に置換したペンタセン誘導体でもよく、その混合比率は上記に限定するものではない。例えば、窒素原子が2個置換されたペンタセン誘導体分子は、図11(b)に示す安息香酸誘導体の2分子と二重の水素結合を形成することができ、図11(d)に示すような、超分子構造の液晶性有機半導体混合物とすることができる。

[0168] 又、上記において、液晶性有機半導体混合物27を塗布する方法としては、上記キャスト法他に、滴下法、スピナー塗布法、浸漬塗布法、又はスクリーン印刷等の印刷法や、ロール塗布法、インクジェット塗布法、スプレー塗布法等の方法を用いることができる。

[0169] 又、上記において、液晶性有機半導体混合物27からなる導電性薄膜28、29や有機半導体膜を所定の方向へ配向させる方法としては、配向処理が施された配向膜の上に導電性薄膜や有機半導体膜を形成する方法や、導電性薄膜や有機半導体膜

に電界を印加する方法、導電性薄膜や有機半導体膜に磁界を印加する方法等が挙げられる。これらの配向処理方法は、本発明に係る全ての実施の形態において利用できる。

[0170] 又、上記において、配向膜としては、酸化ケイ素等の無機系配向膜、又はナイロン、ポリビニルアルコール、ポリイミド、単分子膜等の有機系の配向膜が挙げられる。これらの配向膜は、斜め蒸着、回転蒸着により形成したり、高分子液晶、LB膜を用いて配向させたり、磁場による配向、スペーサエッジ法による配向、ラビング法等により一定の方向に配向させられている。尚、この配向膜は、配向膜としての機能のみのために形成してもよいし、絶縁層、ゲート絶縁膜等の種々の機能を兼ねる膜としてもよいし、絶縁性基板表面を適用してもよい。

[0171] (実施の形態5)

図9は、本発明の実施の形態5に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[0172] 図9において、薄膜トランジスタ30は、絶縁性の基板2上に所望の形状のゲート電極17が形成されており、更にこのゲート電極17上にゲート絶縁膜9を介してチャンネル層を構成する半導体層31が形成されている。又、絶縁性の基板2と半導体層31との間には、ソース電極11及びドレイン電極12が半導体層31と直接接続するように形成されている。更に、これらゲート電極17、ソース電極11及びドレイン電極12及び半導体層31の上には、通常、保護膜が積層される。そして、ソース電極11及びドレイン電極12には引出し電極がそれぞれ接続されるが、煩雑になるため図示を省略している。

[0173] 図10は、本実施の形態に係る薄膜トランジスタの作成工程を模式的に示す断面図である。尚、図10において、薄膜トランジスタの作成に要する従来要素の一部については、煩雑になるので図示を省略している。

[0174] 本実施の形態では、先ず、図10(a)に示したように、プラスチック基板やガラス基板等の絶縁性を有する基板2の表面上に、アルミニウム膜を膜厚300nmで成膜する。そして、このアルミニウム膜をフォトリソグラフィー及びエッチングによって成形し、これによりゲート電極17を形成した。

- [0175] 続いて、ゲート電極17及び基板2の露出部分を覆うようにして、ポリイミドをスピニング法により膜厚100nmで成膜して、ゲート絶縁膜9を形成した。
- [0176] そして、ゲート絶縁膜9上に、導電体膜としてインジウム錫酸化膜(ITO)をEB蒸着法により基板温度100℃、膜厚300nmで成膜して、フォトリソグラフィ及びエッチングを行い、これによりソース電極11及びドレイン電極12を形成した。又、少なくともソース電極11及びドレイン電極12の間に存在するゲート絶縁膜9上に、配向処理を行った。又は、配向処理したポリイミドのゲート絶縁膜9上に、ソース電極11及びドレイン電極12を形成してもよい。ここで、配向処理の方法としては、実施の形態4で用いた配向処理方法と同じ、ゲート絶縁膜9の表面を所定の方向に、例えばソース電極11及びドレイン電極12の方向(矢印方向)に無塵布で一方向に擦る(ラビングすることにより行う方法を用いる。これにより、後述する液晶性有機半導体混合物27の超分子の長軸を、ラビング方向に対して平行方向に揃えて配向させることができる。
- [0177] 次に、図9に示したように、ゲート絶縁膜9上にチャネル層となる有機半導体膜である半導体層31を形成する。有機半導体膜である半導体層31は、実施の形態4における導電性薄膜を形成する場合と同様、以下のようにして形成する。
- [0178] 即ち、図10(b)において、図11(a)に示す非液晶性のペンタセン誘導体と図11(b)に示す非液晶性の安息香酸誘導体とを混合し、水素結合して超分子構造となった図11(c)に示す液晶性有機半導体混合物27を、図10(a)に示す工程において配向処理された基板2上のソース電極11及びドレイン電極12を少なくとも覆うようにして、キャスト法により約1  $\mu$ mの厚みで塗布する。スメクチック液晶相を示す液晶性有機半導体混合物27は、形成された超分子構造の分子長軸方向を所定の方向(矢印方向)に向けて配向することで、その内部構成分子である上記ペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の方向に配向させることができる。つまり、作成される液晶性有機半導体混合物27からなる導電性薄膜31の膜厚が薄いため、配向処理により所定の一定の方向に配向させた液晶性有機半導体混合物27に対して、内部の構成分子であるペンタセン誘導体の長軸方向も、所望の任意の略一定方向、ここではソース電極11及びドレイン電極12の方向(矢印方向)に配列することになる。図10(b)においては、上記所定の方向と上記任意の方向とは電極間方向(矢印方向)と略

同じ方向としている。尚、使用する化合物の組み合わせによっては、配向処理方向である所定の方向と形成される任意の方向とが異なる場合があるので、所望の方向が得られるように所定の方向を選ぶ必要がある。

- [0179] 次に、図10(c)において、図11(a)に示す非液晶性のペンタセン誘導体と図11(b)に示す非液晶性の安息香酸誘導体とを混合しかつ水素結合させて構成した液晶性有機半導体混合物27から、電荷の移動を阻害する有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去する。この安息香酸誘導体成分の除去は、少なくとも液晶性有機半導体混合物27を加熱することによって水素結合を破壊し、これにより安息香酸誘導体を飛散させる。このようにして、所定の方向に配向した、有機半導体化合物であるペンタセン誘導体を残した導電性薄膜31を有する薄膜トランジスタ30を作成した。
- [0180] 本実施の形態に係る簡便な方法によって作成したペンタセン誘導体有機半導体膜からなる半導体層を備える薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度は、約 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い値であった。つまり、本実施の形態によれば、ペンタセン有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を更に向上させた薄膜トランジスタを形成することができることが確認された。この値は、従来の蒸着によって形成したペンタセン有機半導体結晶相が有する薄膜トランジスタのキャリア移動度(約 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )よりも高い値である。又、本実施の形態によれば、 $100 \times 100 \text{ mm}$ の形状の柔軟性を有するプラスチック基板上に、有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去した導電性薄膜31からなる半導体層を有する薄膜トランジスタ30を多数個安定して作成することができ、上記プラスチック基板を適度に曲げても多数個作成した薄膜トランジスタ30に欠陥が生じることがないことが確認できた。
- [0181] 上記により、本実施の形態によれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させることにより、有機半導体化合物を所定の方向に配向させることが可能になる。又、本実施の形態では、電荷の移動を阻害する有機化合物を簡便な手段によって除去して有機半導体膜を形成しているので、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度を更に向上させた良好な電気特性を有する薄膜トランジスタを提供することができる。又、本実施の形態に係る薄膜トランジスタも、優れた電気特性を有

する薄膜トランジスタとして提供することができるので、微小な回路デバイスや高性能電子デバイス等に適用することができる。

[0182] 尚、上記において、本発明に係る薄膜トランジスタは、ゲート絶縁層と、ゲート絶縁層と接触して設けた半導体層と、ゲート絶縁層の一方の側に接触して半導体層とは反対側に設けたゲート電極と、半導体層の少なくとも一方の側に接触してゲート電極に対して位置合わせしてゲート電極を挟むようにして設けたソース電極及びドレイン電極とを含む薄膜トランジスタである。ここで、本発明に係る薄膜トランジスタは、ゲート電極を基板上のボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタとして説明したが、ゲート電極をゲート絶縁膜上に基板とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタとして構成してもよい。

[0183] 又、本発明の実施の形態5における薄膜トランジスタ30の作成において、ゲート電極17、ソース電極11、及びドレイン電極12に使用できる材料は、電気導電性で、基板2や半導体層と反応しないものであれば、如何なる材料を用いてもよい。例えば、ドーブしたシリコン、金、銀、白金、プラチナ、パラジウム等の貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン等の金属、又、それらの合金も使用することができる。又、その他の材料としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン等の導電性の有機物も使用することができる。特に、ゲート電極は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能であるので、製造を容易にするために、ゲート電極を、ソース電極及びドレイン電極を構成する材料とは異なる材料によって形成してもよい。

[0184] 又、上述したゲート絶縁膜9の材料としては、電気絶縁性であり、基板2や各電極、及び半導体層と反応しない材料であれば、如何なる材料も使用可能である。又、基板2及びゲート絶縁膜9の形態としては、シリコン上に通常のシリコン酸化膜を成膜してこれをゲート絶縁膜として用いる形態としてもよく、又、酸化膜形成後に樹脂等の薄層を設けてゲート絶縁膜として機能させる形態としてもよい。又、ゲート絶縁膜9は、基板2や各電極と異なる元素で構成される化合物をCVDや蒸着、スパッタ等で堆積、又は溶液として塗布、吹き付け、電解付着等して形成してもよい。又、薄膜ランジ



スタ30のゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜9の材料として用いることも知られており、強誘電性化合物や、強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてゲート絶縁膜9を形成してもよい。更に、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系等の誘電率の大きな有機物であってもよい。

[0185] 又、本実施の形態によれば、薄膜形成や半導体層の形成において、従来の低温の薄膜形成技術を使用することができるので、上述した基板2として、フレキシブル性を有する屈曲可能なプラスチック板や薄いガラス基板の他に、厚さが薄いポリイミドフィルム等のしなやかな性質を有する樹脂フィルム等の基板も使用することができる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等を用いることが可能である。これらによっても、プラスチック板や樹脂フィルムを基板とするフレキシブル性を有するペーパーディスプレイ或いはシートディスプレイ等を実現することができる。

[0186] 上記により、本発明に係る薄膜トランジスタの製造方法によって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を基板上に塗布して所定の方向に配向させることで、所望の方向に配向した導電性薄膜を簡便に形成することができる。又、簡便な方法により、上記液晶性有機半導体混合物から少なくとも電荷の移動を阻害する有機化合物を除去することができるので、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度を更に向上させた導電性薄膜を半導体層として有する薄膜トランジスタを、安価に製造することが可能になる。

[0187] 尚、実施の形態4, 5においては、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体とが水素結合して液晶性有機半導体混合物を形成する構成として説明したが、有機半導体化合物及び有機化合物が水素結合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を構成するのであれば、如何なる有機半導体化合物及び有機化合物を用いても構わない。従って、本発明における有機半導体化合物及び有機化合物は、少なくとも水素結合するために、水素原子より電気的に陰性の原子である窒素、酸素、硫黄及びハロゲン元素から選択された少なくとも一種の元素をそれぞれ有しているこ

とが必要であり、それらの元素同士が水素を介して結合する化合物が好適である。又、本発明における有機半導体化合物及び有機化合物は、不飽和結合及びベンゼン環から選択された少なくとも一種をそれぞれ有していて、その一種が、上記の窒素、酸素、硫黄及びハロゲン元素の何れかの元素と水素を介して結合する化合物が好適である。

[0188] 又、上記において、有機半導体化合物としてペンタセン誘導体を使用する形態について説明したが、ペンタセンの他に、ナフタセン、テトラセン等のアセン系の有機半導体化合物誘導体や、銅フタロシアニン誘導体等のフタロシアニン系の有機半導体化合物誘導体、或いは、チオフェン系有機半導体化合物誘導体を用いる構成としても構わない。

[0189] 更に、上記において、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物を混合して水素結合させることにより形成する、液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物の超分子構造は、ネマチック液晶又はスメクチック液晶のような略棒状の超分子構造であってもよく、ディスコチック液晶のような円盤状の超分子構造となっても構わない。

[0190] 尚、その他の点については、実施の形態1〜3の場合と同様である。

[0191] (実施の形態6)

本発明の実施の形態6〜7では、秩序が高い第1の液晶相を有する有機半導体化合物と秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物との混合組成物層を用い、秩序が低い第2の液晶相を発現させることにより有機半導体化合物分子を所定の方に配向させて形成した、電気伝導率やキャリア移動度を更に向上させた導電性薄膜、及びその導電性薄膜を用いる薄膜トランジスタを実現する形態について説明する。

[0192] 図12は、本発明の実施の形態6に係る導電性薄膜の作成工程を模式的に示す断面図である。尚、図12においては、煩雑を避けるために、一部の工程に関する図示は省略している。

[0193] 以下、図12を参照しながら、本実施の形態に係る導電性薄膜の作成工程について詳細に説明する。

[0194] 本実施の形態において用いる有機半導体化合物は、高温で秩序が高い液晶相(

対称性が低い液晶相)を有する有機半導体化合物、或いは、潜在的に秩序が高い液晶相を有する有機半導体化合物である。具体的には、スメクチック液晶相のような秩序が高い液晶相からなる第1の液晶相を高温で有する有機半導体化合物、更に具体的には、例えば、高温でスメクチック液晶相を有する図16に示すオリゴチオフェン誘導体のような低重合体有機半導体化合物を少なくとも含む材料を使用する。尚、上記において、有機半導体化合物が高温で秩序が高い液晶相を有するとは、少なくとも秩序が高い液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上に存在し、上記秩序が高い液晶相が上記結晶化温度より高温の温度範囲に存在することを意味している。

[0195] 図16に示すオリゴチオフェン誘導体は、チオフェン環Tを正逆に5個連結したDec-5T-Dec (Decは、炭素分子10個からなるアルキル基)からなる有機半導体化合物である。このDec-5T-Decは、示差走査熱分析法(DSC)によって測定した結果から、摂氏100度から170度の高温の温度範囲においてスメクチック液晶相を有し、摂氏100度以下で結晶となり、摂氏170度以上で等方性液体となることが分かっている。

[0196] 又、上記有機半導体化合物のオリゴチオフェン誘導体と混合させる有機化合物材料としては、少なくとも、秩序が低い液晶相(対称性が高い液晶相)であるネマチック相のような第2の液晶相を示す有機化合物である、例えば、図17の(a)及び(b)に示すシアノビフェニール系、又は、図17(c)に示すシアノターフェニール系(以下、ビフェニール系という)を混合してなる液晶化合物を使用する。

[0197] 有機化合物である、図17に示すビフェニール系液晶化合物において、アルキル基R及びRaは少なくとも炭素数が3-8の直鎖状或いは分岐状のアルキル基であり、これらR及びRaが異なる複数成分を含むネマチック液晶化合物とする。又、これらのネマチック液晶化合物に他の系列の液晶化合物を混合した、混合ネマチック液晶化合物を用いてもよい。又、シアノ基やフッ素基で置換していないネマチック液晶化合物も使用することができる。

[0198] 上記において、有機化合物であるネマチック液晶相を発現させる温度範囲は、有機半導体化合物のスメクチック液晶相を発現させる温度範囲より低くても高くてもよい。

- 。
- [0199] 図13は、本実施の形態に係る有機半導体化合物と有機化合物との混合組成物の相図の例を示す概念図である。尚、図13において、横軸はオリゴチオフエン誘導体の重量(%)を示しており、オリゴチオフエン誘導体の重量が減少するに連れて、ビフェニール系液晶化合物の重量が増加する。又、図13において、縦軸は相転移温度(℃)を示している。
- [0200] 図13に示すように、上記有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体Dec-5T-Decは、摂氏100度から170度の範囲でスメクチック液晶相(S)を有し、摂氏170度以上で等方性液体(I)となる。しかし、図13の相図に示すように、有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体Dec-5T-Decを93重量%と、有機化合物であるビフェニール系液晶化合物を7重量%とを混合した混合組成物は、摂氏160度から摂氏167度の温度範囲で、ネマチック相(N)を発現することがわかる。
- [0201] 図13に示す相図に基づき、例えば、高温で秩序が高い第1の液晶相、或いは、潜在的に秩序が高い第1の液晶相を有する有機半導体化合物を93重量%と、秩序が低い液晶相としてネマチック液晶相のような第2の液晶相を示す有機化合物を7重量%とを少なくとも混合した混合組成物を作成する。この際、必要に応じて、塗布しやすいように、クロロベンゼン等の有機溶媒を上記混合組成物に混ぜておくといよい。
- [0202] 有機半導体化合物と有機化合物との混合比率は、使用する双方の材料種類或いは所望の電気特性によっても異なるが、混合組成物における有機半導体化合物の量はできるだけ多い比率がよく、所望の高い特性を得やすい。望ましくは、70〜98重量%の有機半導体化合物が混合組成物に含まれる構成が好ましいが、更に望ましくは、90〜95重量%の有機半導体化合物が混合組成物に含まれる構成が好ましい。これにより、更に高い特性が得られる。尚、本発明においては、有機半導体化合物の混合比率は上述した値に限定するわけではない。
- [0203] そして、図12(a)に示すように、ガラス基板やプラスチック基板等の基板2上に、少なくとも2個の電極3, 4を対向して設ける。又、発現した第2の液晶相を配向させるために、ポリイミドをスピンコート法により膜厚100nmで成膜しかつ焼成することにより、基板2上に配向膜(図示省略)を形成する。又、その後、少なくとも電極3, 4間に渡つ

て存在する配向膜上に配向処理を行う。ここで、この配向処理は、液晶表示技術において基板間に注入される液晶材料を配向させる場合に用いる方法と同様の、配向膜表面を無塵布で任意の一定の方向に、例えば電極3, 4の方向(矢印)にラビングする方法により行う。

[0204] 次に、図12(b)に示すように、配向処理された基板2上の少なくとも電極3, 4に渡る範囲に、上記混合組成物の溶液を、滴下ノズル32から滴下法により滴下して、約1  $\mu$ mの厚さに塗布する。そして、少なくとも混合組成物の溶液部分を加温して、これにより混合組成物の溶液から有機溶媒を飛散させて混合組成物層33を形成する。

[0205] 次に、図12(c)に示すように、電極3, 4間の少なくとも間隙部分に塗布した混合組成物層33を、所定の温度範囲下に置く。ここで、「所定の温度範囲」とは、混合組成物層33から、図16に示すオリゴチオフエン誘導体を含んだ秩序が低い第2の液晶相であるネマチック相が発現する温度範囲を意味する。尚、本実施の形態で例示する、93重量%の有機半導体化合物と7重量%の有機化合物とを混合した混合物を含む混合組成物層33では、図13の相図に示す通り、摂氏160度から摂氏167度の温度範囲で、任意の方向に配向させた秩序が低い第2の液晶相であるネマチック相34が、電極3, 4間に渡って発現した。

[0206] 次に、図12(d)に示すように、電極3, 4間の少なくとも間隙部分や境界に発現したネマチック相34を徐冷して冷却固化することにより、有機半導体化合物を93重量%含んだ混合組成物層33を所定の方向に配向させた導電性薄膜35を形成した。尚、ネマチック相34を徐冷して冷却固化することにより、その混合組成と配向性とを維持した固相を形成することができることは、従来の液晶技術から明らかである。そして、作成される混合組成物層33の膜厚が薄いため、配向処理により任意の一定の方向に配向させたビフェニール系液晶化合物に対して、これと混合している有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体におけるチオフエンが連結した骨格鎖は、所定の一定の方向に、例えば、電極3, 4の方向に配列することになる。従って、この配向処理により、混合されたネマチック液晶相である有機化合物の配列方向を所定の方向に制御することを通して、有機半導体化合物の骨格鎖の配列方向を所定の方向に制御することが可能となる。

[0207] 尚、上記において、配向処理して有機化合物を配向させる所定の方角と、その配向に伴って配列する有機半導体化合物の骨格鎖の所定の方角とは、同じであってもよく、又、異なっているもよい。つまり、本発明において必要となる点は、有機半導体化合物が所定の方角に配列することである。

[0208] 本実施の形態において作成した導電性薄膜35のキャリア移動度は、 $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値であった。これにより、オリゴチオフエン誘導体を所定の略一定の方角に配向させた導電性薄膜の特性の向上が確認された。尚、これに対して、本実施の形態で用いる誘導体と同様のオリゴチオフエン誘導体を使用し、蒸着によって作成した導電性薄膜では、そのキャリア移動度は $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ と低い値であった。

[0209] 上記の結果から、高温で秩序が高い第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを混合して形成した混合組成物層を用い、これを所定の温度範囲下に置き、基板上に形成配置した電極間において混合組成物層から有機半導体化合物を含む秩序が低い第2の液晶相を発現させて所定の方角に配向させることにより、有機半導体化合物の分子自体が所定の方角に配向して、導電性薄膜のキャリア移動度や電気伝導率がより向上することが判明した。

[0210] 又、好ましくは、第1の液晶相をスメクチック液晶相とし、第2の液晶相をネマチック液晶相として、これらの液晶相の制御を組み合わせることにより、導電性薄膜を容易に形成することができる。又、有機半導体化合物は、オリゴチオフエン誘導体等の低重合体有機半導体化合物を含んでおり、これを略均一に配向させることにより、低重合体有機半導体化合物を使用した導電性薄膜において、キャリア移動度や電気伝導率等の電気特性をより向上させることができる。

[0211] 尚、上記において、有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体はチオフエン環を複数結合した誘導体であり、チオフエン環を少なくとも4〜6個連結して高温下に置くことでスメクチック液晶相を有するので、これらを使用することができる。

[0212] (実施の形態7)

図14は、本発明の実施の形態7に係る薄膜トランジスタの構成を模式的に示す断面図である。

[0213] 図14において、薄膜トランジスタ37は、絶縁性を有する基板2上に所望の形状の

ゲート電極17が形成されており、更にゲート電極17上にゲート絶縁膜9を介してチャネル層を構成する半導体層36が形成されている。又、絶縁性を有する基板2と半導体層36との間には、ソース電極11及びドレイン電極12が半導体層36と直接接続するようにして形成されている。尚、これらゲート電極17、ソース電極11及びドレイン電極12、及び半導体層36の上には、通常、保護膜が積層されている。又、ソース電極11及びドレイン電極12には引出し電極がそれぞれ接続されるが、図が煩雑になるため、ここではそれらの図示を省略している。

[0214] 図15は、本発明の実施の形態7に係る薄膜トランジスタの作成工程を模式的に示す断面図である。尚、図15において、薄膜トランジスタの作成に要する従来要素の一部については、図が煩雑になるのでその図示を省略する。

[0215] 先ず、図15(a)に示すように、プラスチック基板やガラス基板等からなる絶縁性を有する基板2の表面に、アルミニウム膜を膜厚300nmで成膜して、その後フォトリソグラフィ及びエッチングによってゲート電極17を形成する。続いて、ゲート電極17と基板2の露出する部分とを覆うようにして、ポリイミドをスピンコート法により膜厚100nmで成膜して、これによりゲート絶縁膜9を形成する。

[0216] 次に、ゲート絶縁膜9の上部に、導電体膜としてのインジウム錫酸化膜(ITO)をEB蒸着法によって基板温度100℃、膜厚300nmで成膜する。そして、このインジウム錫酸化膜から、フォトリソグラフィ及びエッチングを行うことにより、ソース電極11及びドレイン電極12を形成する。その後、少なくともソース電極11及びドレイン電極12の間に存在するゲート絶縁膜9上に配向処理を行う。尚、この配向処理の方法は、実施の形態6で用いた配向処理方法と同様の、ゲート絶縁膜9の表面を所定の方角に無塵布で一方向に擦る(ラビングする)方法によって行う。これにより、後述する混合組成物層に含まれる液晶性の有機化合物を、ラビング方向に対して平行方向に配向させることが可能になる。又、上記においては、ソース電極11及びドレイン電極12を形成した後にゲート絶縁膜9の表面に配向処理を行う形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、例えば、配向処理を行ったポリイミドからなるゲート絶縁膜9の上部にソース電極11及びドレイン電極12を形成する形態としてもよい。

[0217] 次に、図14に示したように、ゲート絶縁膜9の上部にチャネル層となる有機半導体

膜である半導体層36を形成する。この半導体層36は、以下に説明するように、実施の形態6で説明した導電性薄膜を形成する方法と同様の方法によって形成する。

- [0218] 先ず、有機半導体化合物として、実施の形態6の場合と同じように、例えば、図16に示すDec-5T-Decからなる高温で秩序が高い液晶相であるスメクチック相を有する、オリゴチオフエン誘導体の低重合体有機半導体化合物を少なくとも含む材料を用意する。ここで、オリゴチオフエン誘導体としては、チオフエン環を少なくとも4〜6個結合した材料を使用することができる。
- [0219] 又、有機化合物として、秩序が低い液晶相(対称性が高い液晶相)であるネマチック相のような第2の液晶相を示す有機化合物である、例えば、図17(a)に示すビフェニール系液晶化合物を用意する。そして、有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体Dec-5T-Decを93重量%と、上記有機化合物であるビフェニール系液晶化合物を7重量%とを少なくとも混合して、混合組成物を作成する。又、塗布し易くするために、この混合組成物にクロロベンゼン等の有機溶媒を混ぜておく。
- [0220] 次に、図15(b)に示すように、表面が所定の方向にラビング配向処理されたポリイミドからなるゲート絶縁膜9の露出部分と、ソース電極11及びドレイン電極12との上部に、上記準備した混合組成物の溶液を滴下法によって膜厚が約1  $\mu$ mとなるように塗布する。そして、少なくとも混合組成物の溶液部分を加熱することにより、混合組成物の溶液から有機溶媒を飛散させ、これにより有機半導体化合物である93重量%のオリゴチオフエン誘導体を含む混合組成物を有する混合組成物層38を形成する。
- [0221] 有機半導体化合物と有機化合物との混合比率は、使用する双方の材料種類或いは所望の電気特性によっても異なるが、混合組成物層における有機半導体化合物の量は可能な限り多い比率が好適であり、所望の良好な電気特性を得やすい。望ましくは、混合組成物層38の70〜98重量%の有機半導体化合物を含む構成が好ましいが、更に望ましくは、混合組成物層38の90〜95重量%の有機半導体化合物を含む構成がより好ましい。これにより、更に良好な電気特性を得ることが可能になる。尚、混合組成物層38における有機半導体化合物の混合比率は、上述した混合比率に限定されることはなく、有機半導体化合物の種類や要求される電気特性に応じて、適宜調整することが可能である。



- [0222] 次に、図15(c)に示すように、ソース電極11及びドレイン電極12の間の少なくとも間隙部分に塗布した混合組成物層38を、混合組成物から図16に示すオリゴチオフエン誘導体を含む秩序が低い第2の液晶相であるネマチック相が発現する所定の温度範囲下に置く。これにより、本実施の形態に係る有機半導体化合物Dec-5T-Dec(93重量%)と有機化合物(7重量%)とを混合した混合組成物38から、図13に示す相図に従って、摂氏160度から摂氏167度の温度範囲でネマチック相39が発現する。
- [0223] 次に、図15(d)に示すように、ソース電極11及びドレイン電極12の少なくとも間隙部分や境界に発現したネマチック相39を徐冷し、冷却固化することにより、有機半導体化合物を93重量%含む混合組成物層38から所定の方向に配向させた有機半導体層としての半導体層36を形成する。これにより、図14に示す薄膜トランジスタ37の半導体層36が完成する。薄膜トランジスタ37の半導体層36において、配向処理により任意の一定の方向に配向させたビフェニール系液晶化合物に対して、これと混合している有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体分子、即ちオリゴチオフエン誘導体におけるチオフエンが連結した骨格鎖は、ある所定の略一定の方向(例えば、ソース電極11及びドレイン電極12の方向)に並んで配列することになる。
- [0224] 本実施の形態に示す構成によって作成した有機半導体層としての半導体層36を有する薄膜トランジスタ37のチャネルのキャリア移動度は、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い値であった。この結果から、オリゴチオフエン誘導体を所定の略一定方向に配向させた半導体層36の電気特性の向上が確認された。尚、これに対して、本実施の形態で用いたオリゴチオフエン誘導体と同様の誘導体を使用し、このオリゴチオフエン誘導体を単に蒸着して形成した半導体層を有する薄膜トランジスタのキャリア移動度は、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という低い値であった。
- [0225] 以上、説明したように、本実施の形態では、高温で秩序が高い第1の液晶相を有する有機半導体化合物と秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを混合して作成した混合組成物を用い、基板上に形成配置したソース電極及びドレイン電極の間に塗布して混合組成物層を形成し、その後、混合組成物層から有機半導体化合物を含む秩序が低い第2の液晶相が発現する所定の温度範囲下に置く。そして、ソー

ス電極及びドレイン電極の両電極間において、第2の液晶相を発現し任意の方向に配向させる。これにより、有機半導体化合物の分子自体が、所定の方向に配向する。そして、これにより、有機半導体化合物の分子を良好に配向させて電荷輸送の性能を高めた導電性薄膜を形成し、この導電性薄膜を半導体層として利用して、チャンネルのキャリア移動度がより向上した薄膜トランジスタを形成する。

[0226] この場合、好ましくは、第1の液晶相をスメクチック液晶相、第2の液晶相をネマチック液晶相として、これらの液晶相の制御を組み合わせることにより、半導体層を容易に形成することが可能になる。

[0227] 又、有機半導体化合物は、オリゴチオフエン系誘導体等の有機半導体化合物の低重合体を含んでいて、この有機半導体化合物の低重合体を略均一に配向させることによって導電性薄膜を形成し、この導電性薄膜を用いて半導体層を形成しても、薄膜トランジスタのチャンネルのキャリア移動度等の電気特性をより向上させることができる。

[0228] 尚、上記において、有機化合物であるネマチック液晶相の発現温度は、有機半導体化合物のスメクチック液晶相の発現温度よりも低くてもよく、又、高くてもよい。

[0229] 又、上記において、有機半導体化合物であるオリゴチオフエン誘導体は、スメクチック液晶相を発現するオリゴチオフエン誘導体であれば如何なる誘導体でもよく、チオフエン環の個数やアルキル基の長さを限定する必要はない。

[0230] 又、上記において、有機半導体化合物としてオリゴチオフエン誘導体を使用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、ペンタセン、テトラセン、フェニレン誘導体、フタロシアニン化合物、シアニン色素等の低重合体有機半導体化合物における誘導体においてスメクチック液晶相を発現する材料を使用しても、同様にして本発明を実施することが可能である。

[0231] 又、上記において、有機化合物としてシアノビフェニール系、シアノターフェニール系ネマチック液晶化合物を使用する形態について説明したが、フェニルシクロヘキサン(PCH)系、フェニルエステル系、フェニルピリミジン系、フェニルジオキサン系、トラン系等の略棒状分子構造を有するネマチック液晶化合物や、その他の系列のネマチック液晶化合物や、これらの混合系からなる混合ネマチック液晶化合物を用いる形

態であっても構わない。又、上記において、有機化合物としてネマチック液晶化合物を用いる形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、濃度転移型液晶(リオトロピック液晶)を使用する形態としても構わない。

- [0232] 又、有機化合物として、シアノビフェニール系又はシアノフェニルエステル系等の、極性が強いシアノ基或いはフッ素基等を末端に有するネマチック液晶化合物を使用する場合には、上述したように配向膜を配向処理することにより有機半導体化合物を配向させてもよいが、ソース電極及びドレイン電極に電圧を印加することにより発生する電界によって有機半導体化合物を配向させることも可能である。
- [0233] 又、上記において、混合組成物としては、上記有機半導体化合物と上記有機化合物とを少なくとも含んでいればよく、この他に、電荷極性付与剤等の他の材料を含んでいてもよい。
- [0234] 又、上記において、有機溶媒の種類は、選択する有機半導体化合物の種類によって適宜選択することが可能である。例えば、上述したクロロベンゼンの他に、クロロホルム、1, 2, 4-トリクロロベンゼン等の芳香族溶媒を用いることも可能である。又、テトラヒドロフラン、ジエチルグリコール、ジエチルエーテル等の有機溶媒を用いることも可能である。
- [0235] 又、上記において、混合組成物の溶液を塗布する方法としては、上記滴下法の他に、キャストイング法、スピナー塗布法、浸漬塗布法、スクリーン印刷等の印刷法や、ロール塗布法、インクジェット塗布法、スプレー塗布法等の塗布方法を用いることができる。
- [0236] 又、上記において、液晶相を任意の所定方向へ配向させる方法としては、配向処理が施された配向膜の上に有機半導体膜を形成する方法の他、有機半導体膜に電界を印加する方法や、有機半導体膜に磁界を印加する方法等が挙げられる。
- [0237] 又、上記において、配向膜としては、酸化ケイ素等の無機系配向膜又はナイロン、ポリビニルアルコール、ポリイミド、単分子膜等の有機系の配向膜が挙げられる。これらの配向膜は、斜め蒸着や回転蒸着により形成することが可能であり、高分子液晶、LB膜を用いる配向、磁場による配向、スぺーサエッジ法による配向、ラビング法による配向が可能である。尚、この配向膜は、配向膜としての機能のためだけに形成して

もよいが、絶縁層やゲート絶縁膜等の種々の機能を兼ねる膜としてもよく、又、絶縁性基板表面を適用してもよい。

- [0238] 又、上記においては、薄膜トランジスタの半導体層として、有機半導体化合物と液晶性の有機化合物との混合組成物から形成した有機半導体層を利用する形態について説明したが、この形態に限定されることはなく、有機半導体化合物及び半導体性のカーボンナノチューブを複合させた複合系半導体材料と液晶性の有機化合物との混合組成物から形成した複合系半導体層を利用する形態としても構わない。
- [0239] 又、上記において、本発明に係る薄膜トランジスタは、ゲート絶縁層と、ゲート絶縁層と接触して設けた半導体層と、ゲート絶縁層の一方の側に接触して半導体層とは反対側に設けたゲート電極と、半導体層の少なくとも一方の側に接触してゲート電極に対して位置合わせしてゲート電極を挟むようにして設けたソース電極及びドレイン電極とを含む薄膜トランジスタである。ここで、本発明に係る薄膜トランジスタは、ゲート電極を基板上のボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタとして説明したが、ゲート電極をゲート絶縁膜上に基板とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタとして構成してもよい。
- [0240] 又、本発明の実施の形態7における薄膜トランジスタ37の作成において、ゲート電極17、ソース電極11、及びドレイン電極12に使用できる材料は、電気導電性で、基板2や半導体層36と反応しないものであれば、如何なる材料を用いてもよい。例えば、ドーピングしたシリコン、金、銀、白金、プラチナ、パラジウム等の貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン等の金属、又、それらの合金も使用することができる。又、その他の材料としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン等の導電性の有機物も使用することができる。特に、ゲート電極は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能であるので、製造を容易にするために、ゲート電極を、ソース電極及びドレイン電極を構成する材料とは異なる材料によって形成してもよい。
- [0241] 又、上述したゲート絶縁膜9の材料としては、電気絶縁性であり、基板2や各電極、及び半導体層36と反応しない材料であれば、如何なる材料も使用可能である。又、

基板2及びゲート絶縁膜9の形態としては、シリコン上に通常のシリコン酸化膜を成膜してこれをゲート絶縁膜として用いる形態としてもよく、又、酸化膜形成後に樹脂等の薄層を設けてゲート絶縁膜として機能させる形態としてもよい。又、ゲート絶縁膜9は、基板2や各電極と異なる元素で構成される化合物をCVDや蒸着、スパッタ等で堆積、又は溶液として塗布、吹き付け、電解付着等して形成してもよい。又、薄膜トランジスタ37のゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜9の材料として用いることも知られており、強誘電性化合物や、強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてゲート絶縁膜9を形成してもよい。更に、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系等の誘電率の大きな有機物であってもよい。

- [0242] 又、本実施の形態によれば、薄膜形成や半導体層の形成において、従来の低温の薄膜形成技術を使用することができるので、上述した基板2として、フレキシブル性を有する屈曲可能なプラスチック板や薄いガラス基板の他に、厚さが薄いポリイミドフィルム等のしなやかな性質を有する樹脂フィルム等の基板も使用することができる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等を用いることが可能である。これらによっても、プラスチック板や樹脂フィルムを基板とするフレキシブル性を有するペーパーディスプレイ或いはシートディスプレイ等を実現することができる。

#### 産業上の利用可能性

- [0243] 本発明に係る導電性薄膜及び薄膜トランジスタとそれらの製造方法は、半導体回路装置や表示装置を超小型化及び高性能化するための導電性薄膜及び薄膜トランジスタとそれらの製造方法として有用である。又、ペーパーライク或いはシート状の画像表示装置や、小型でかつ高性能な半導体回路装置を使用した携帯機器、無線ICタグ等の使い捨て機器、或いはその他の電子機器、ロボット、超小型医療器具等を実現するための導電性薄膜及び薄膜トランジスタとそれらの製造方法として有用である。又、これらの半導体回路装置や表示装置等を安価に製造するための導電性薄膜及び薄膜トランジスタとそれらの製造方法として有用である。

## 請求の範囲

- [1] 導電性又は半導電性を有する第1の材料と、第2の材料とを混合し、前記混合物の液晶性を利用して該混合物を配向させて形成した、導電性薄膜。
- [2] 金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した、請求項1記載の導電性薄膜。
- [3] 前記ナノチューブがカーボンナノチューブである、請求項2記載の導電性薄膜。
- [4] 前記液晶性有機化合物が、ネマチック液晶相又はスメクチック液晶相の少なくとも1種を有する液晶性有機化合物である、請求項2記載の導電性薄膜。
- [5] 前記液晶性有機化合物が、電荷輸送の機能を有する液晶性有機化合物である、請求項2記載の導電性薄膜。
- [6] 前記液晶性有機化合物が、 $l$ 個の $6\pi$ 電子芳香族環又は $m$ 個の $10\pi$ 電子芳香族環又は $n$ 個の $14\pi$ 電子芳香族環(ただし、 $1+m+n=1-4$ 、 $l$ 及び $n$ は各々 $0-4$ の整数)の少なくとも何れかを有する液晶性有機化合物である、請求項2記載の導電性薄膜。
- [7] 前記液晶性有機化合物が、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、 $t$ -チオフェン環の少なくとも何れかを有しかつ略棒状分子構造を有する液晶性有機化合物である、請求項6記載の導電性薄膜。
- [8] 非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した、請求項1記載の導電性薄膜。
- [9] 前記液晶性有機半導体混合物が、前記有機半導体化合物と前記有機化合物とが水素結合してなる液晶性有機半導体混合物である、請求項8記載の導電性薄膜。
- [10] 前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の何れかの化合物が窒素、酸素、硫黄、ハロゲンの何れかの元素を少なくとも有する化合物であり、かつ前記元素と水素とが水素結合している、請求項9記載の導電性薄膜。
- [11] 前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の前記元素を少なくとも有する一方の化合物が、不飽和結合又はベンゼン環の少なくとも何れかを更に有する化合物で

ある、請求項10記載の導電性薄膜。

- [12] 前記有機半導体化合物が、アセン系、フタロシアニン系、チオフェン系の少なくとも何れかの系の有機半導体化合物からなる誘導体である、請求項8記載の導電性薄膜。
- [13] 前記アセン系の有機半導体化合物からなる誘導体がペンタセン誘導体である、請求項12記載の導電性薄膜。
- [14] 前記フタロシアニン系の有機半導体化合物からなる誘導体が銅フタロシアニン誘導体である、請求項12記載の導電性薄膜。
- [15] 前記有機半導体化合物の分子を前記液晶性有機半導体混合物の分子の配向により配向させた後、該液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を除去して形成した、請求項8記載の導電性薄膜
- [16] 前記液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を加熱又は紫外線照射の少なくとも何れかにより除去して形成した、請求項15記載の導電性薄膜。
- [17] 液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した、請求項1記載の導電性薄膜。
- [18] 前記第1の液晶相がスメクチック液晶相であり、かつ前記第2の液晶相がネマチック液晶相である、請求項17記載の導電性薄膜。
- [19] 前記有機半導体化合物が、低重合体有機半導体化合物を含む有機半導体化合物である、請求項17記載の導電性薄膜。
- [20] 前記混合組成物が、前記有機半導体化合物を70〜98重量%含有する混合組成物である、請求項17記載の導電性薄膜。
- [21] 前記混合組成物が、前記有機半導体化合物を90〜95重量%含有する混合組成物である、請求項20記載の導電性薄膜。
- [22] 前記有機半導体化合物が、オリゴチオフェン誘導体を含む有機半導体化合物であ

る、請求項17記載の導電性薄膜。

- [23] 導電性又は半導電性を有する第1の材料と、第2の材料とを混合し、前記混合物の液晶性を利用して該混合物を配向させて形成する、導電性薄膜の製造方法。
- [24] 金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成する、請求項23記載の導電性薄膜の製造方法。
- [25] 前記ナノチューブとしてカーボンナノチューブを用いる、請求項24記載の導電性薄膜の製造方法。
- [26] 前記液晶性有機化合物として、ネマチック液晶相又はスメクチック液晶相の少なくとも1種を有する液晶性有機化合物を用いる、請求項24記載の導電性薄膜の製造方法。
- [27] 前記液晶性有機化合物として、電荷輸送の機能を有する液晶性有機化合物を用いる、請求項24記載の導電性薄膜の製造方法。
- [28] 前記液晶性有機化合物として、1個の $6\pi$ 電子芳香族環又は $m$ 個の $10\pi$ 電子芳香族環又は $n$ 個の $14\pi$ 電子芳香族環(ただし、 $1+m+n=1-4$ 、 $l$ 及び $n$ は各々 $0-4$ の整数)の少なくとも何れかを有する液晶性有機化合物を用いる、請求項24記載の導電性薄膜の製造方法。
- [29] 前記液晶性有機化合物として、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、 $\pi$ -チオフエン環の少なくとも何れかを有しかつ略棒状分子構造を有する液晶性有機化合物を用いる、請求項28記載の導電性薄膜の製造方法。
- [30] 非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成する、請求項23記載の導電性薄膜の製造方法。
- [31] 前記液晶性有機半導体混合物として、前記有機半導体化合物と前記有機化合物とが水素結合してなる液晶性有機半導体混合物を用いる、請求項30記載の導電性薄膜の製造方法。
- [32] 前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の何れかの化合物として窒素、酸素



- 、硫黄、ハロゲンの何れかの元素を少なくとも有する化合物を用い、かつ前記元素と水素とを水素結合させる、請求項31記載の導電性薄膜の製造方法。
- [33] 前記有機半導体化合物又は前記有機化合物の前記元素を少なくとも有する一方の化合物として、不飽和結合又はベンゼン環の少なくとも何れかを更に有する化合物を用いる、請求項32記載の導電性薄膜の製造方法。
- [34] 前記有機半導体化合物として、アセン系、フタロシアニン系、チオフェン系の少なくとも何れかの系の有機半導体化合物からなる誘導体を用いる、請求項30記載の導電性薄膜の製造方法。
- [35] 前記アセン系の有機半導体化合物からなる誘導体としてペンタセン誘導体を用いる、請求項34記載の導電性薄膜の製造方法。
- [36] 前記フタロシアニン系の有機半導体化合物からなる誘導体として銅フタロシアニン誘導体を用いる、請求項34記載の導電性薄膜の製造方法。
- [37] 前記有機半導体化合物の分子を前記液晶性有機半導体混合物の分子の配向により配向させた後、該液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を除去して形成する、請求項30記載の導電性薄膜の製造方法。
- [38] 前記液晶性有機半導体混合物から前記有機化合物を加熱又は紫外線照射の少なくとも何れかにより除去して形成する、請求項37記載の導電性薄膜の製造方法。
- [39] 液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成する、請求項23記載の導電性薄膜の製造方法。
- [40] 前記第1の液晶相としてスメクチック液晶相を用い、かつ前記第2の液晶相としてネマチック液晶相を用いる、請求項39記載の導電性薄膜の製造方法。
- [41] 前記有機半導体化合物として、低重合体有機半導体化合物を含む有機半導体化合物を用いる、請求項39記載の導電性薄膜の製造方法。
- [42] 前記混合組成物として、前記有機半導体化合物を70～98重量%含有する混合組

成物を用いる、請求項41記載の導電性薄膜の製造方法。

[43] 前記混合組成物として、前記有機半導体化合物を90〜95重量%含有する混合組成物を用いる、請求項42記載の導電性薄膜の製造方法。

[44] 前記有機半導体化合物として、オリゴチオフェン誘導体を含む有機半導体化合物を用いる、請求項39記載の導電性薄膜の製造方法。

[45] 請求項1記載の導電性薄膜を、チャネル層を構成する半導体層として備えた、薄膜トランジスタ。

[46] 前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項45記載の薄膜トランジスタ。

[47] 前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項45記載の薄膜トランジスタ。

[48] 前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項45記載の薄膜トランジスタ。

[49] 請求項23記載の導電性薄膜の製造方法を、チャネル層を構成する半導体層としての導電性薄膜の製造方法として含む、薄膜トランジスタの製造方法。

[50] 前記導電性薄膜の製造方法が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である、請求項49記載の薄膜トランジスタの製造方法。

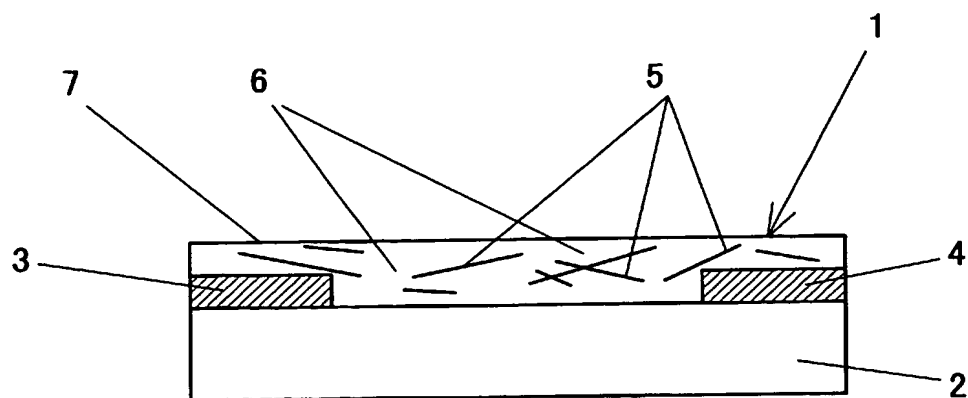
[51] 前記導電性薄膜の製造方法が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機

化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である、請求項49記載の薄膜トランジスタの製造方法。

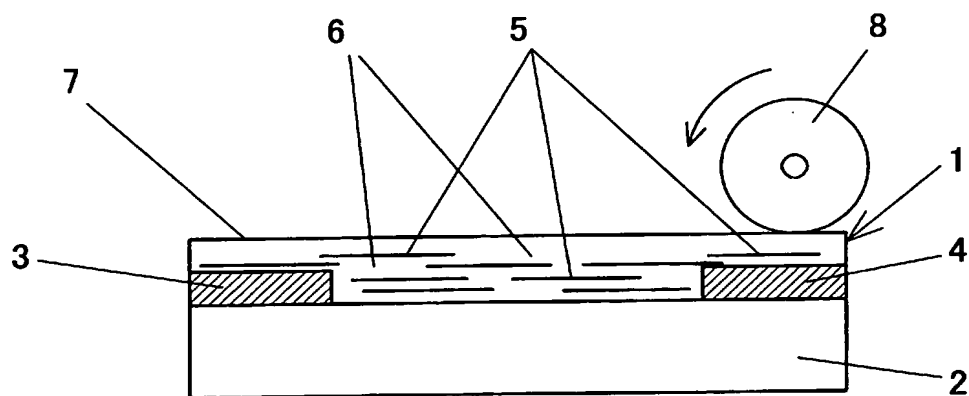
- [52] 前記導電性薄膜の製造方法が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させる工程からなる導電性薄膜の製造方法である、請求項49記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [53] 請求項1記載の導電性薄膜を、導体層又は薄膜トランジスタのチャネル層を構成する半導体層の少なくとも何れかとして備えた、画像表示装置。
- [54] 前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項53記載の画像表示装置。
- [55] 前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項53記載の画像表示装置。
- [56] 前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項53記載の画像表示装置。
- [57] 請求項1記載の導電性薄膜を、導体層又は薄膜トランジスタのチャネル層を構成する半導体層の少なくとも何れかとして備えた、電子機器。

- [58] 前記導電性薄膜が、金属性又は半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブと、液晶性有機化合物とを少なくとも混合し、前記液晶性有機化合物の分子を配向させることにより前記ナノチューブの分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項57記載の電子機器。
- [59] 前記導電性薄膜が、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる液晶性有機半導体混合物の分子を配向させることにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項57記載の電子機器。
- [60] 前記導電性薄膜が、液晶相から結晶化する結晶化温度が室温以上である第1の液晶相を有する有機半導体化合物と、前記有機半導体化合物の結晶化温度より高温の温度領域で前記第1の液晶相よりも配向秩序が低い第2の液晶相を示す有機化合物とを少なくとも混合し、該混合してなる混合組成物を所定の温度領域において前記第2の液晶相を発現させて配向することにより前記有機半導体化合物の分子を配向させて形成した導電性薄膜である、請求項57記載の電子機器。

[図1]

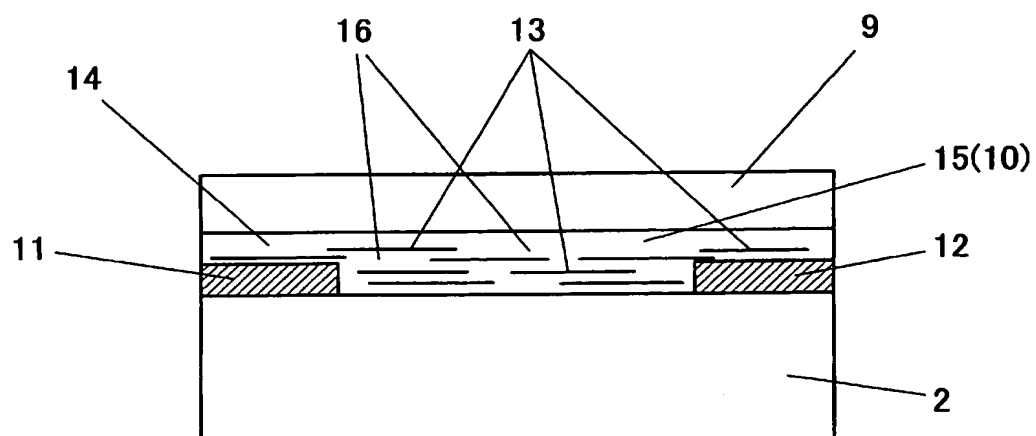


(a)

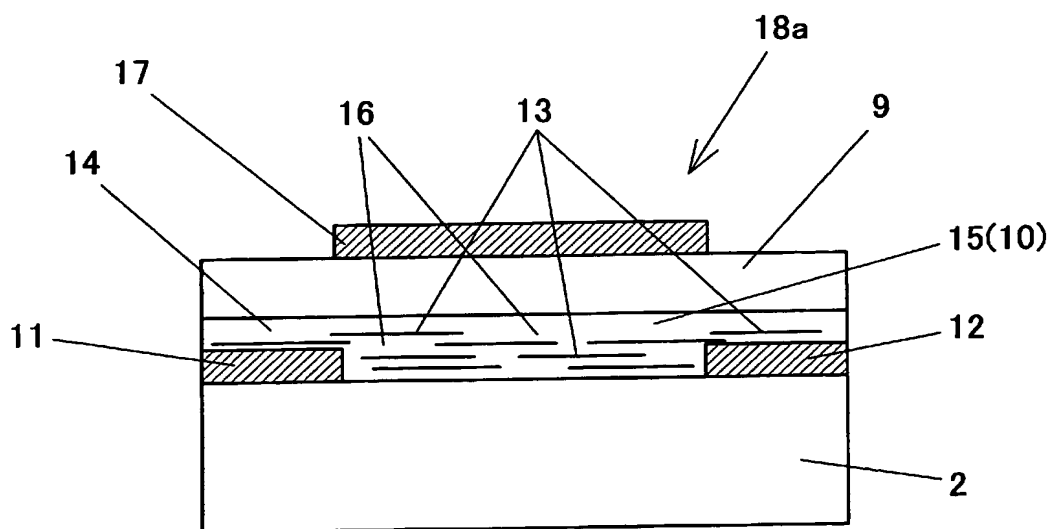


(b)

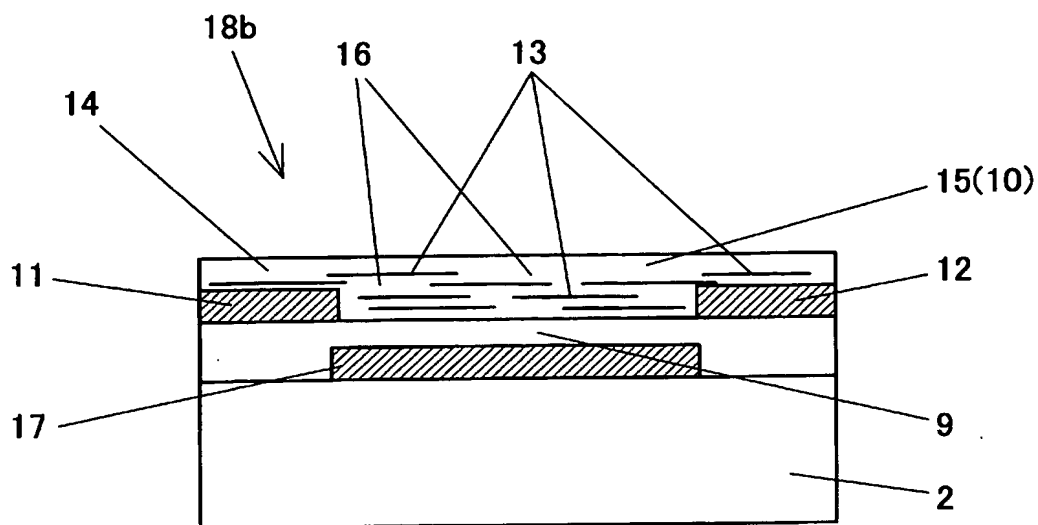
[図2]



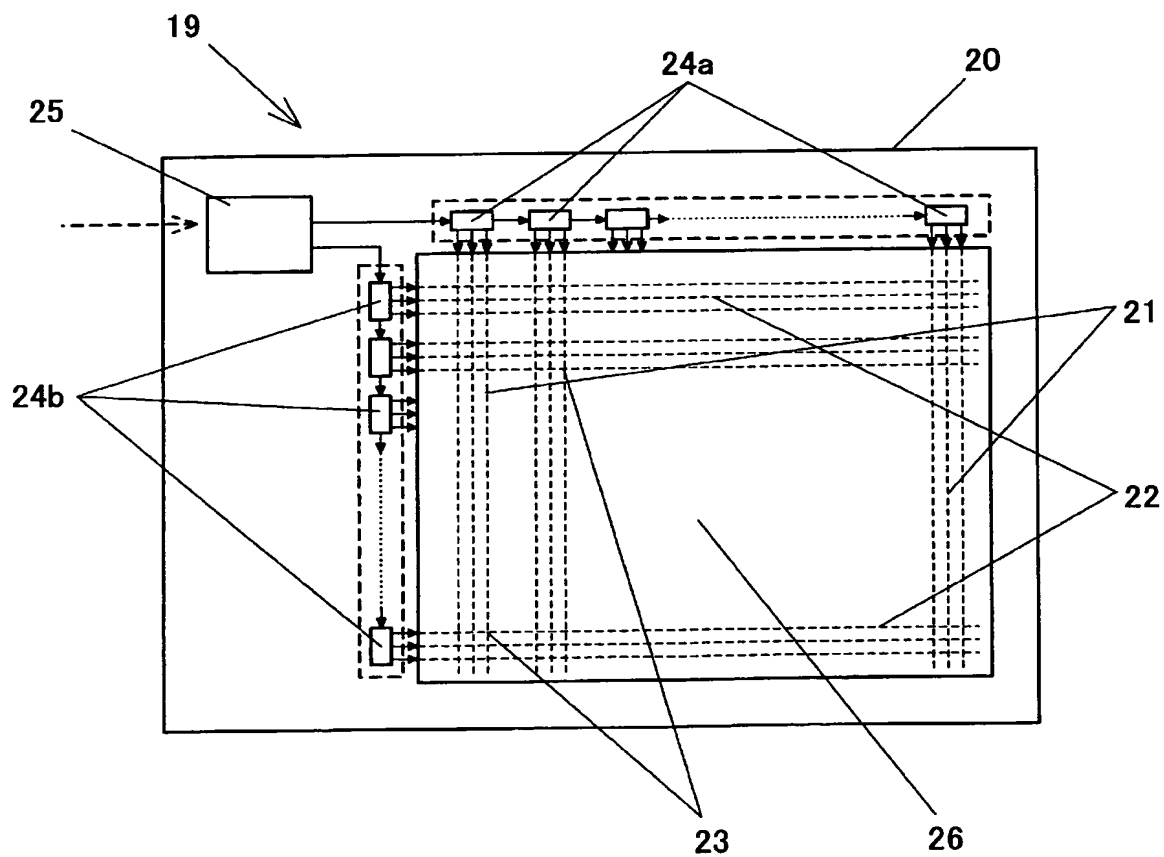
[図3]



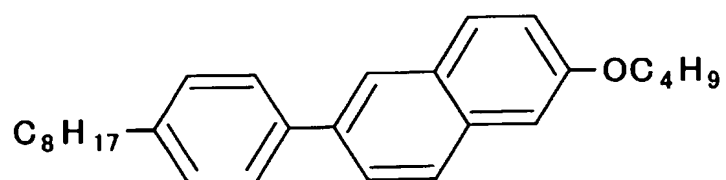
[図4]



[図5]

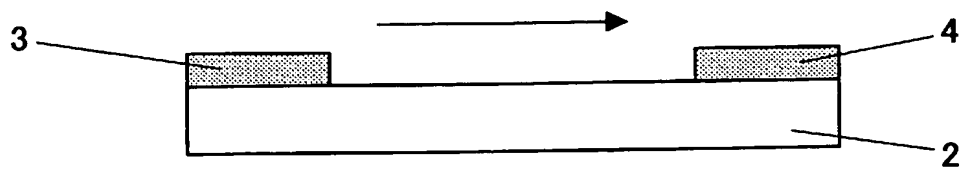


[図6]

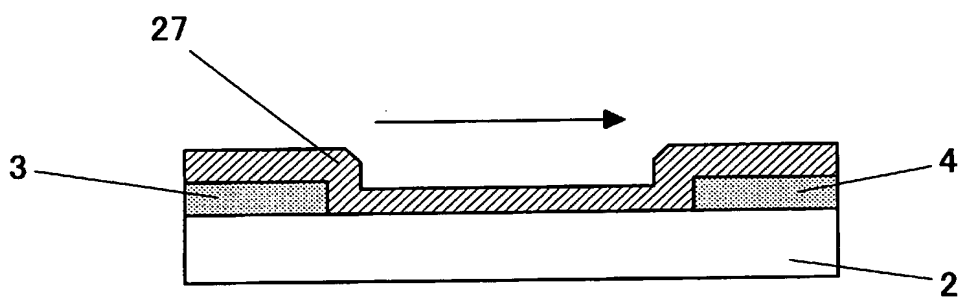




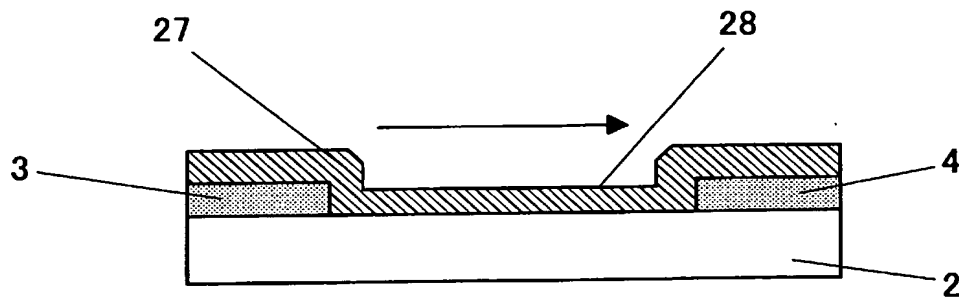
[図7]



(a)

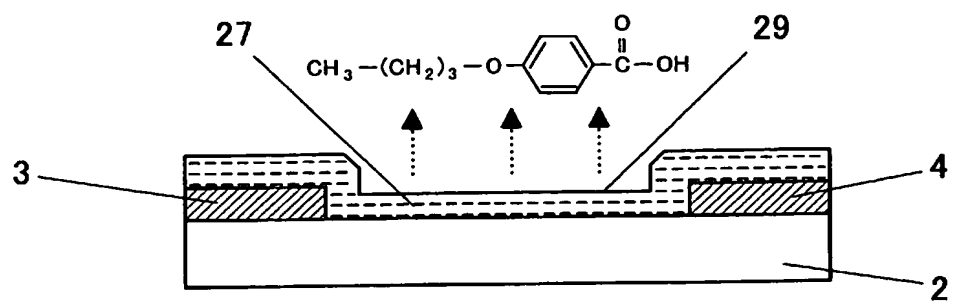


(b)

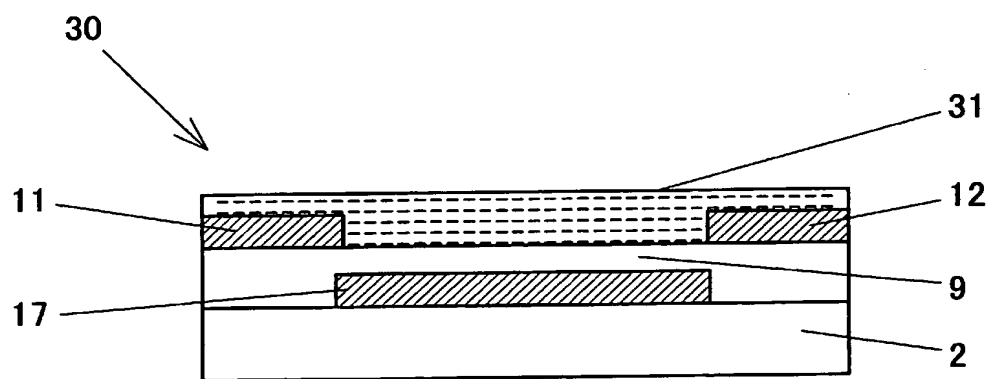


(c)

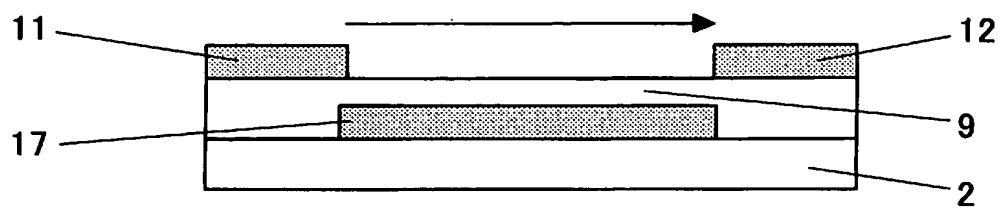
[図8]



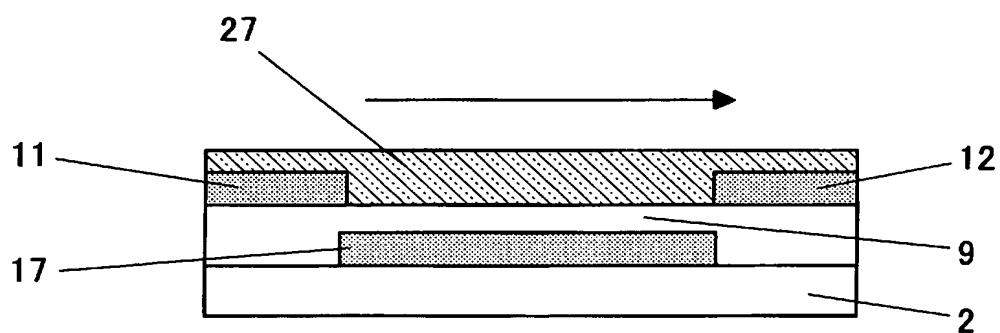
[図9]



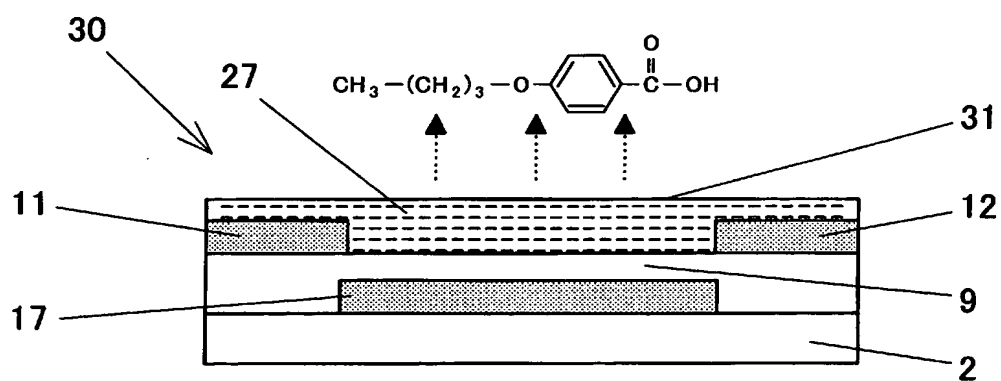
[図10]



(a)

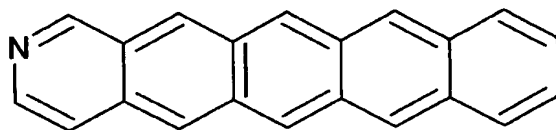


(b)

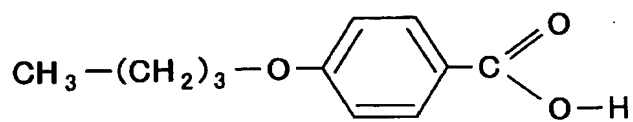


(c)

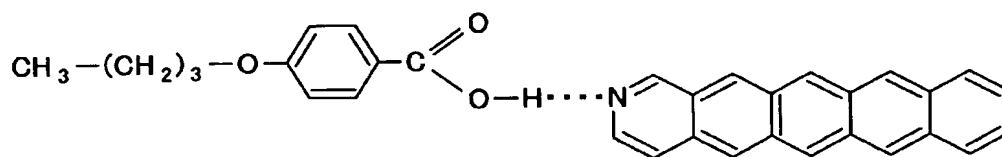
[図11]



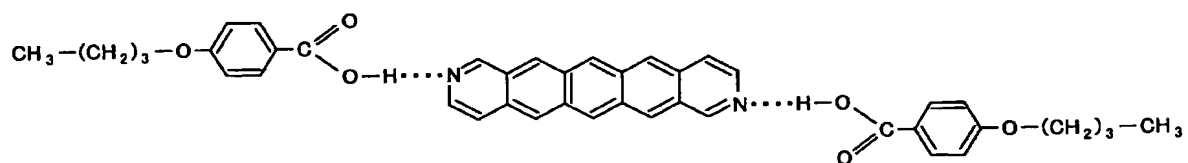
(a)



(b)

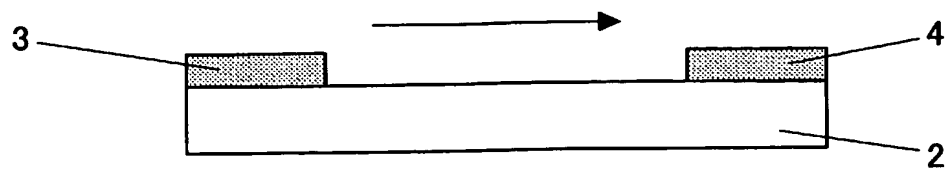


(c)

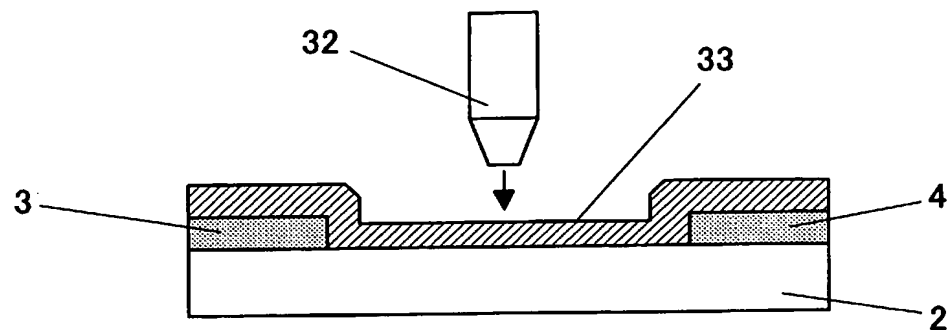


(d)

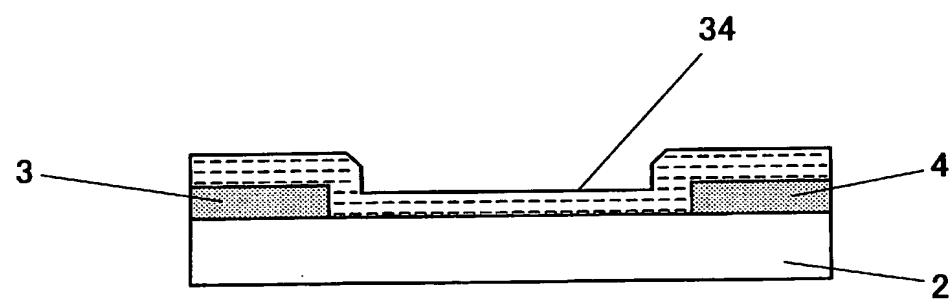
[図12]



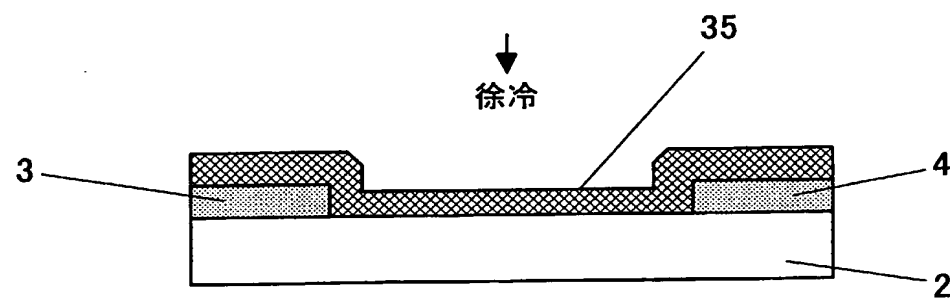
(a)



(b)

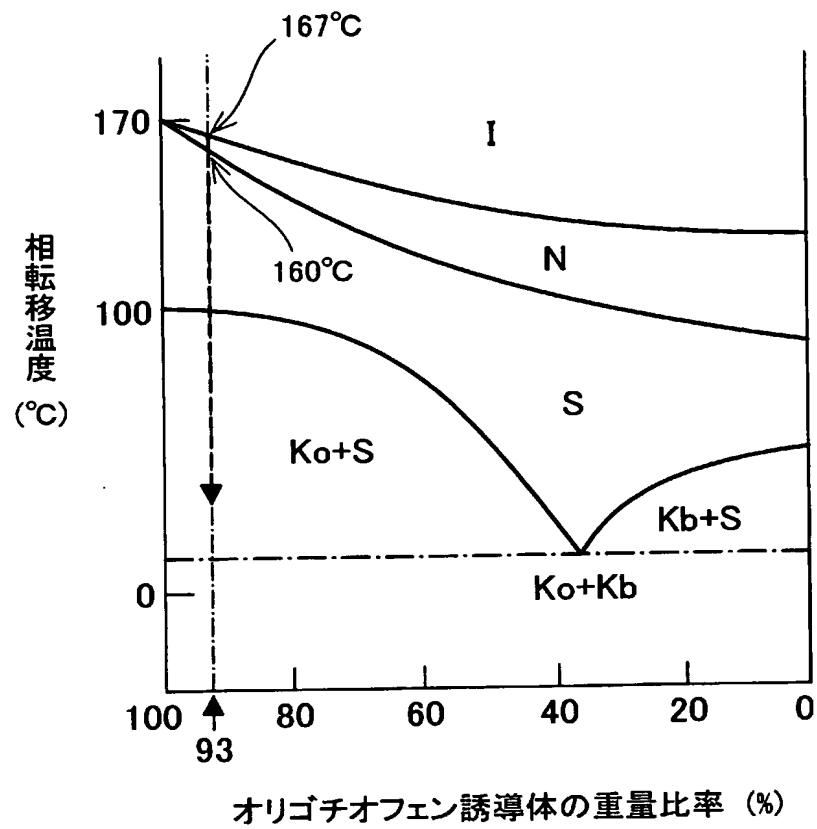


(c)

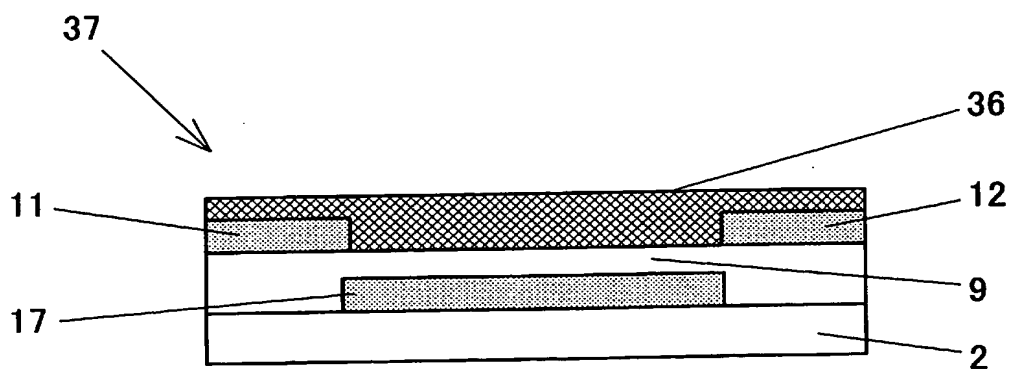


(d)

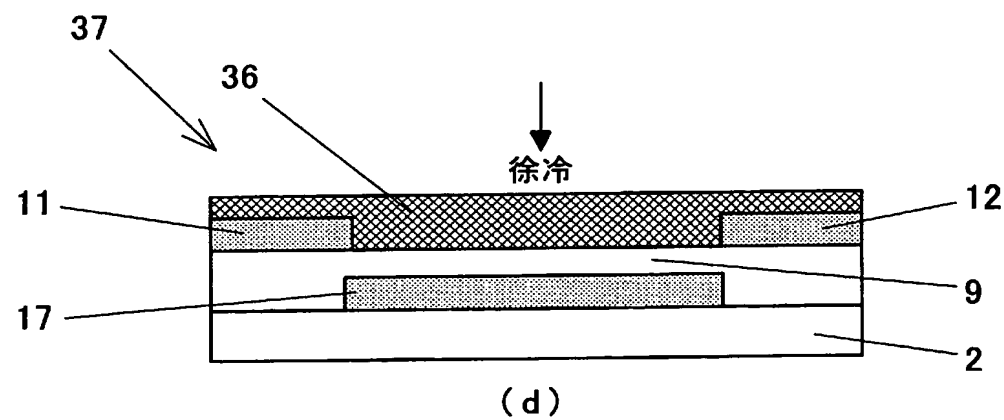
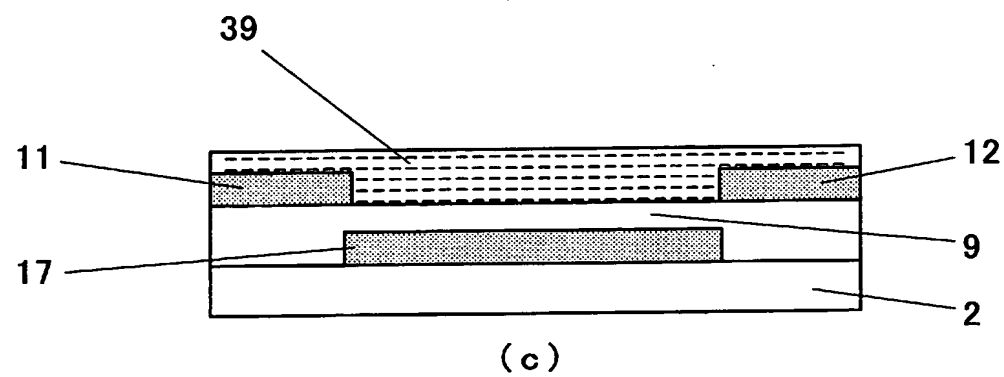
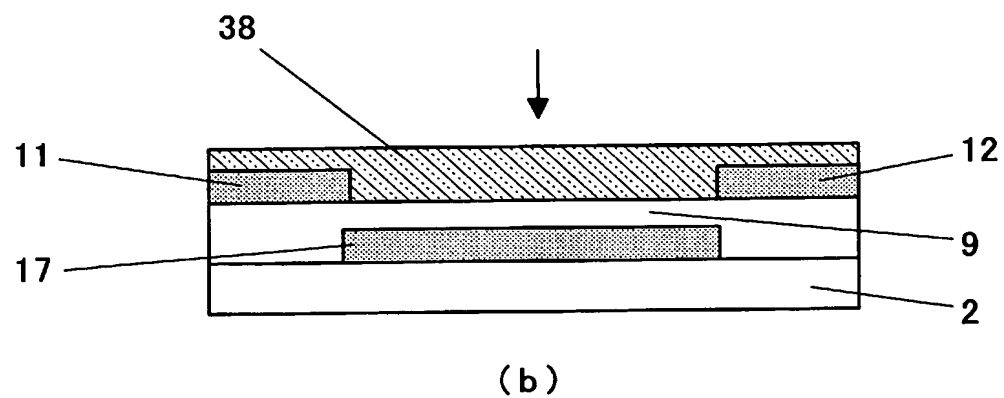
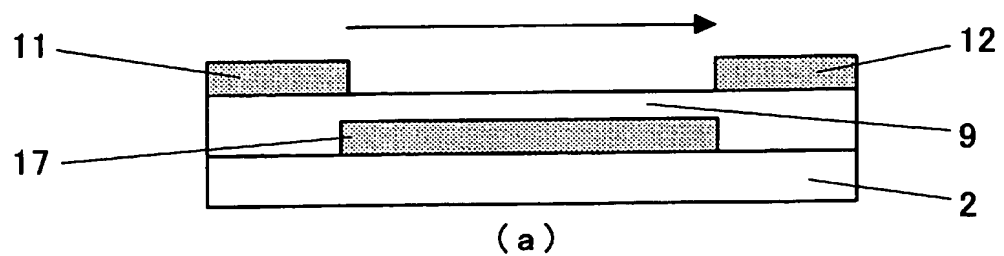
[図13]



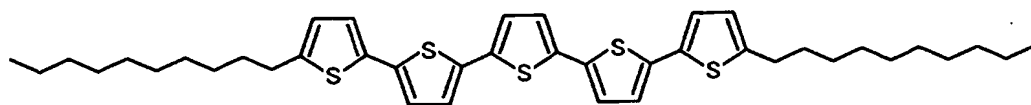
[図14]



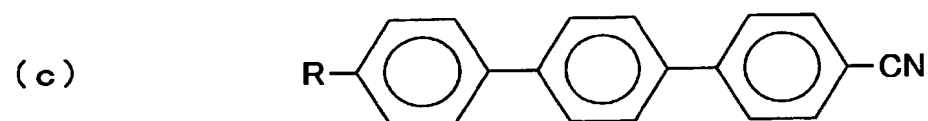
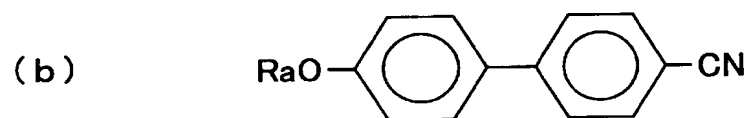
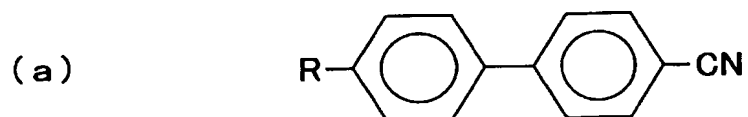
[図15]



[図16]

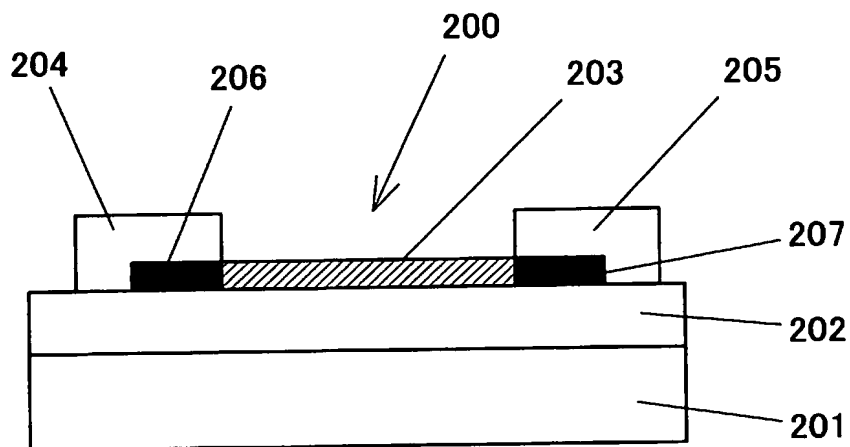


[図17]





[図18]



[図19]

